Chemical Library

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

NOV 1 8 1939

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

## ABTEILUNG A:

## CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

184. BAND HEFT 5 AUGUST 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 24.00

Printed in Germany

Phys. Chem. (A)

# Inhalt.

Seite

*Kurt Hess* und *Lászlo A. Surányi*, Messungen des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation. Die Konzentrationsabhängigkeit bei einigen einfachen organischen Substanzen in Wasser. (Mit 13 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 6. 39) . . . . . 321

*Gerhard Heinrich* und *Alfons Klemenc*, Über die zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge notwendige Berücksichtigung freier Diffusion entladener Ionen. I. Die Bildung von Hydroperoxyd und Sauerstoff an der Anode. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 6. 39) . . . . . 347

*G. Spacu* und *E. Popper*, Über die Atomrefraktion des Schwefels aus anorganischen Verbindungen. (Refraktometrische Bestimmungen.) (Eingegangen am 6. 6. 39) . . . . . 367

*Ernst Jänecke*, Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. III. (Eingegangen am 12. 6. 39) . . . . 373

*G. Gopala Rao*, Photosensibilisierung durch feste Stoffe: Titandioxyd. Photosensibilisierte Oxydation von Ammoniak in wässeriger Lösung. Teil I. (Eingegangen am 5. 5. 39) . . . . . 377

## Bücherschau.

H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen . . . . . 385
E. Miehlnickel, Höhenstrahlung (Ultrastrahlung) . . . . . 386
K. Jellinek, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie. Hälfte 1 . . . . . 387
H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie . . . . . 387
R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie. 4. Bd. III. Abt. . . . . 389
P. Drossbach, Elektrochemie geschmolzener Salze . . . . . 390
R. C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics . . . . . 390

Neue Bücher . . . . . 392

---

## Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

*Tsing-Lien Chang* und *Tsai-Chang Chu*, Löslichkeit von Natriumchlorid in Gemischen von Protium- und Deuteriumoxyd. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 14. 7. 39.)

*Karl-Heinrich Riewe*, Zustandssummen, Dissoziationsgrade und Ionisationsgrad von Gasen. (Eingegangen am 18. 7. 39.)

*Alfons Klemenc*, Die elektrolytischen Vorgänge an der Anode als Wirkungen des Hydroxyls. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 19. 7. 39.)

*Edgar Wöhlisch*, Zur Geschichte der statistisch-kinetischen Theorie der kautschukartigen Elastizität. Druckfehlerberichtigung zur Wahrung eines Prioritätsanspruches. (Eingegangen am 19. 7. 39.)

*F. Halla*, Die freie Energie der Dolomitbildung. (Eingegangen am 25. 7. 39.)

*Ch. G. Boissonnas* und *K. H. Meyer*, Bemerkungen zu den Arbeiten von G. V. Schulz über den osmotischen Druck und den Zustand des Lösungsmittels im System Aceton-Nitrocellulose. (Eingegangen am 31. 7. 39.)

*Kurt H. Meyer*, Über die Mischungsentropie von Systemen mit langkettigen Verbindungen und ihre statistische Erklärung. (Eingegangen am 30. 7. 39.)

*J. Hochberg* und *K. F. Bonhoeffer*, Über den Wasserstoffisotopen-Austausch von Dimethylsulfon und methansulfonsaurem Natrium in alkalischen Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 4. 8. 39.)

*Hermann Frahm*, Über den osmotischen Druck. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 20. 7. 39.)

*Gerhard Schmid* und *Otto Rommel*, Zerreißen von Makromolekülen mit Ultraschall. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 7. 8. 39.)

# Messungen des osmotischen Druckes durch isotherme Destillation.

## Die Konzentrationsabhängigkeit bei einigen einfachen organischen Substanzen in Wasser.

Von

**Kurt Hess und László A. Surányi**[1]).

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Abteil. Hess, Berlin-Dahlem).

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 6. 39.)

1. Einleitung. — 2. Die isotherme Destillation als Methode zur Bestimmung osmotischer Drucke. Experimentelle Bedingungen: Temperaturkonstanz, Zugänderung und Destillationsgeschwindigkeit (Porengröße). Einfluß der Gefäßwand und der Platte. Genauigkeit der Meßergebnisse. — 3. Messungen an Rohrzucker. Die Membranmethode im Vergleich mit Kryoskopie und Ebullioskopie. Messungen durch isotherme Destillation. — 4. Messungen an Raffinose. — 5. Messungen an Fumar- und Maleinsäurediamid. — 6. Messungen an dodecylschwefelsaurem Natrium und dodecylschwefelsaurem Zink.

### 1. Einleitung.

Die von M. Ulmann[2]) entwickelte Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes mit Hilfe einer porösen Membran zeichnet sich sowohl durch Übersichtlichkeit der theoretischen Grundlagen als auch durch weitgehende Störungsfreiheit bei der Versuchsführung aus. Es wurde mit dieser Methode die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes bei wässerigen Lösungen von einfachen Substanzen wie Rohrzucker, Raffinose, Fumarsäure- und Maleinsäurediamid, sowie von dodecylschwefelsauren Salzen untersucht, von denen jede ein allgemeineres Interesse beansprucht.

Die Untersuchungen von Rohrzuckerlösungen beziehen sich auf die klassischen Messungen des osmotischen Druckes von W. Pfeffer, sowie von H. N. Morse und Mitarbeitern bei Verwendung halbdurchlässiger Membrane, die, wie K. Fredenhagen[3]) zutreffend hervorgehoben hat, kein geschlossenes Bild über die Gültigkeit des van 't Hoffschen Gesetzes vermitteln. Bei Raffinose wurden die Angaben

[1]) D 11. [2]) M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; (A) **164** (1933) 312. Z. Elektrochem. **40** (1934) 451. [3]) K. Fredenhagen, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 63.

von F. KLAGES[1]) nachgeprüft, der bei kryoskopischen Bestimmungen an Lösungen von Raffinosemethylat anomale osmotische Drucke beobachtete und diese durch eine von K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN[2]) gegebene Hypothese zu erklären versucht hat. Die sehr verschiedenen physikalischen Konstanten von Fumarsäure und Maleinsäure bzw. ihren Derivaten (insbesondere Schmelzwärme und Sublimationswärme) legten eine Prüfung auf Molekülassoziation in gelöstem Zustande nahe. Die Lösungen von alkylschwefelsauren Salzen lassen auf Grund verschiedener anderer Eigenschaften ähnlich wie bei den Seifen ausgezeichnete Konzentrationen erkennen, bei denen Micellbildung erfolgt, die sich entscheidend auch in der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes äußern sollte.

Bevor auf die Versuchsergebnisse eingegangen wird, seien einige Einflüsse der verwendeten Apparatur behandelt, auf die bei der störungsfreien Durchführung der Versuche besonderer Wert gelegt werden muß.

## 2. Die isotherme Destillation als Methode zur Bestimmung osmotischer Drucke.

Da die zwischen Lösung und Lösungsmittel bestehende Differenz der freien Energie des Lösungsmittels eine Dampfdruckdifferenz verursacht, die sich weiterhin beispielsweise in einer Änderung des Schmelzpunktes (Kryoskopie) oder des Siedepunktes (Ebullioskopie) äußert, so beruhen letzten Endes alle Methoden zur Bestimmung des osmotischen Druckes, der ein Ausdruck für die Änderung der freien Energie des Lösungsmittels ist, auf einer Messung der Dampfdruckdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel. Auch die Methode der isothermen Destillation ordnet sich hier ein, indem in besonders sinnfälliger Weise durch meßbare Änderung des Dampfdruckes des reinen Lösungsmittels die bestehende Dampfdruckdifferenz ausgenutzt wird. In einem in bezug auf Luft auf Hochvakuum (etwa $10^{-4}$ mm) gebrachten Gefäß befinden sich unter der Filterplatte eines Glasfiltertiegels das reine Lösungsmittel und um den Tiegel herum in gleicher Höhe mit der Platte die zu untersuchende Lösung. Bei dieser Anordnung würde infolge der Dampfdruckdifferenz zunächst fortgesetzt Lösungsmittel von der Platte zur Lösung destillieren. Dadurch aber, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels unter der Platte durch Zugwirkung[3]) in genau meßbarer Weise ebenfalls erniedrigt werden kann, gelingt es, den Destilliervorgang nach Richtung und Größe exakt zu beeinflussen und aus der Ermittelung der Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug den bei Dampfdruckgleichheit zwischen Lösung und Lösungsmittel herrschenden Zug graphisch zu bestimmen. Die Größe des Zuges ist, wie thermodynamisch abgeleitet werden kann, im osmotischen Nullpunkt gleich dem osmotischen Druck.

[1]) F. KLAGES, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 71. [2]) K. H. MEYER und R. LÜHDEMANN, Helv. phys. Acta **18** (1935) 307. [3]) M. ULMANN, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419.

**Experimentelle Bedingungen.**

Temperaturkonstanz, Zugänderung und Destillationsgeschwindigkeit (Porengröße). Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese Versuchsanordnung, wenn sie genaue Werte für den osmotischen Druck liefern soll, eine hohe Temperaturkonstanz des ganzen Systems erfordert[1]), was keine besonderen experimentellen Schwierigkeiten bietet. Auch die Ausbildung einer geringen Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Platte durch den Destilliervorgang selbst, indem beim Verdunsten des Lösungsmittels Abkühlung, beim Kondensieren Erwärmung eintritt, gibt zu keiner ernstlichen Störung Anlaß, da die sich ausbildende Temperaturdifferenz von der in der Zeiteinheit destillierenden Menge und damit auch linear vom Zug abhängt. Lediglich bei der Einstellung eines neuen Zuges ließ sich eine, allerdings nur kurzfristige Störung beobachten, wobei sich für die Destillationsgeschwindigkeit erwartungsgemäß bei Vergrößerung des Zuges zu große, bei Verkleinerung zunächst zu kleine Werte ergaben. Die Einstellung dieses Temperaturgleichgewichtes hängt insofern von der Größe der Poren in der Platte ab, als die engerporige Platte eine kleinere Destillationsgeschwindigkeit und dementsprechend eine kleinere Temperaturdifferenz zur Folge hat als die größerporige Platte.

In Fig. 1 (vgl. auch Fig. 1a) ist für die Platte G 4[2]) (Porengröße etwa 5 bis 15 $\mu$) ein Beispiel wiedergegeben (0·0278% Rohrzuckerlösung entsprechend einem osmotischen Druck von 15 mm *Hg*). Jeder Punkt der Kurve gibt die mittlere Destilliergeschwindigkeit innerhalb $^1/_2$ Stunde wieder; Kurve 1 entspricht einer Änderung des Zuges von 65 mm auf 120 mm, Kurve 2 von 120 mm auf 60 mm und Kurve 3 von 60 mm auf 95 mm.

In Fig. 2 (vgl. auch Fig. 2a) ist ein Beispiel für die engerporige Platte G 5 (Porengröße $\sim$1·5 $\mu$) wiedergegeben, wobei unter denselben Bedingungen wie bei Fig. 1 bzw. 1a gemessen wurde (gleichzeitige Beobachtungen in zwei Zellen, die in demselben Thermostaten eingebaut waren). Kurve 1 entspricht einer Änderung des Zuges von 150 mm auf 210 mm, Kurve 2 von 210 mm auf 95 mm, Kurve 3 von 95 mm auf 125 mm und Kurve 4 von 120 mm auf 35 mm.

[1]) Vgl. dazu auch die Erfahrungen von K. Wohl, Z. physik. Chem. (A) **179** (1937) 195. [2]) Der Firma Schott u. Gen. Jena bzw. Herrn Dr. Prausnitz sind wir für seine fortgesetzte Hilfe bei der Auswahl geeigneter Platten dankbar.

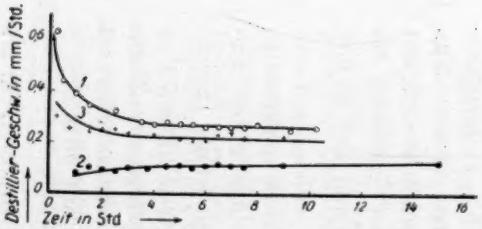



**Fig. 1.** Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges. (0·0278% ige Rohrzuckerlösung, G 4-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}0005°$.)

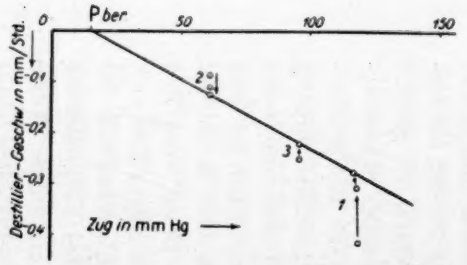



**Fig. 1a.** Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 1. (Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

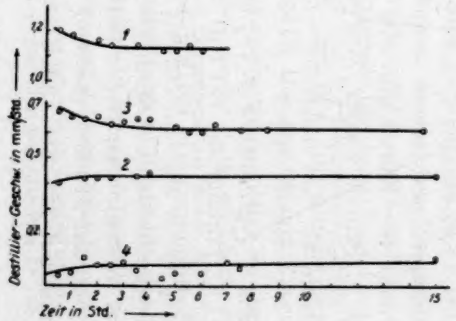



**Fig. 2.** Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges. (Mit G 5-Platte statt G 4, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

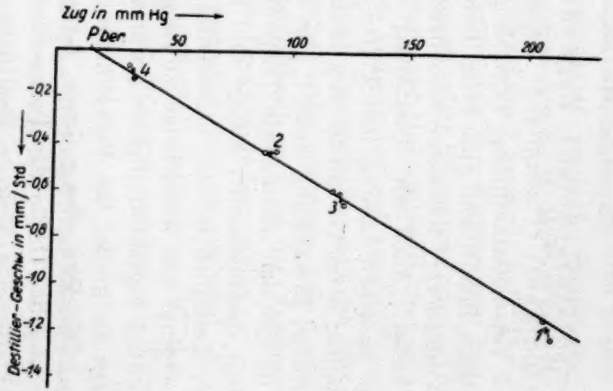



**Fig. 2a.** Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 2. (Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

Aus dem Vergleich von Fig. 1 und 2, bzw. 1a und 2a geht hervor, daß die in Frage stehende Störung der Destillationsgeschwindigkeit nach Änderung des Zuges von der Höhe des Zuges abhängt und daß diese Störung bei der größerporigen Platte G 4 größer ist als bei der kleinerporigen Platte G 5. Aus Fig. 1a und 2a geht eindeutig hervor, daß nach Einstellen der konstanten Destillationsgeschwindigkeit die Werte für die Destillationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Zug jeweils auf einer Geraden liegen, die die Abszisse im osmotischen Nullpunkt schneidet.

Einfluß der Gefäßwand und der Platte. Recht erhebliche Fehlermöglichkeiten haben sich hinsichtlich der Befeuchtung der Wandung des das System umschließenden Gefäßes durch kondensierendes Lösungsmittel sowie hinsichtlich der Porosität der Platte ergeben. Beide Einflüsse begrenzen Meßbereich und Genauigkeit der Methode jedenfalls bei Verwendung von Wasser als Lösungsmittel in empfindlicher Weise.

*Einfluß der Wand.* Die Befeuchtung der Wand kann, wie sich herausgestellt hat, die Destillationsgeschwindigkeit und dementsprechend auch die Messung des osmotischen Druckes je nach der Menge des an der Wand kondensierten Lösungsmittels positiv und negativ beeinflussen. Die Kontrollversuche wurden an Rohrzuckerlösungen bekannter osmotischer Drucke ausgeführt. Bei völlig trockner Gefäßwand ergeben sich zunächst zu hohe osmotische Drucke, dagegen bei unmittelbar darauf erfolgter künstlicher Kondensation von Lösungsmittel an die Wand bis zur Tropfenbildung zu niedrige osmotische Drucke, indem im ersten Fall dem Destillationsvorgang die Destillation von der Platte zur trocknen Wand und im zweiten Falle von der feuchten Wand zur Platte überlagert wird. Offenbar muß die an der Wand kondensierte Menge von ganz bestimmter Größe sein, damit die Destillation Platte-Wand nach beiden Richtungen hin gleich groß ist. Der zur Erlangung des wahren osmotischen Druckes erforderliche Befeuchtungsgrad hat sich außerdem als abhängig vom osmotischen Druck der Lösung erwiesen, indem, wie ohne weiteres verständlich ist, auch eine Destillation Wand-Lösung stattfindet, die ihrerseits, wenn auch selbst nicht meßbar zu verfolgen, doch das Gleichgewicht Wand-Platte beeinflußt[1]). Die Einstellung dieses doppelten Gleichgewichtes Wand-Platte und Wand-Lösung erfolgt bei

[1]) Über eine quantitative Diskussion dieser Verhältnisse wird demnächst von Herrn Dr. H. Frahm berichtet werden.

großer Abweichung von der Gleichgewichtslage zunächst rasch, dann aber asymptotisch und kann sich über erhebliche Zeiträume erstrecken. Sie ist außerdem von der Temperaturkonstanz des ganzen Systems abhängig: größere Schwankungen der Temperatur beschleunigen die Einstellung des Gleichgewichtes, kleinere verzögern sie. Dies ist leicht verständlich, da bei größeren Schwankungen bessere Gelegenheit zu Kondensation oder Verdunstung gegeben ist als bei kleinen Schwankungen. Als am günstigsten erwies sich eine Temperaturregelung von $\pm 0{\cdot}003°$, die andererseits auch der im übrigen zu fordernden möglichst hohen Temperaturkonstanz genügt.

Bei dem im folgenden beschriebenen Beispiel ist der Versuch mit trockner Wand begonnen worden.

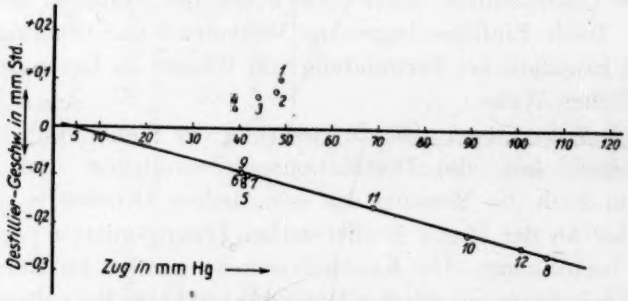



Fig. 3. Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug bei trockener Gefäßwand.
(0·0062% ige Rohrzuckerlösung, G 4-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}0005°$.)

Die Trocknung der Wand ist leicht durch Kühlung des Vorratsgefäßes bei geöffnetem U-Ventil[1]) zu erreichen. Die Destillationsgeschwindigkeit wird erst nach längerer Zeit (mehrere Tage) konstant, während der der Wandbeschlag sich ausbildet. Der Sog der Wand kann dabei so stark sein, daß die unter normalen Verhältnissen zu erwartende Destillationsrichtung direkt umgekehrt wird. So zeigte z. B. eine Rohrzuckerlösung mit einem osmotischen Druck von 3·5 mm *Hg* bei trockner Wand entsprechend Fig. 3 Destillation von der Platte zur Wand, die sich sofort der Erwartung entsprechend umkehrte (von der Lösung zur Platte hin), als durch Einführung von Wasserdampf (Öffnen des U-Ventils, Erwärmen des Vorratsgefäßes) der Wandbeschlag erzeugt worden war. Die Punkte 1 bis 4 in Fig. 3

[1]) Genaue Versuchsführung siehe bei M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; **164** (1933) 318.

sind mittlere Destillationsgeschwindigkeiten in ungleichmäßigen Zeitabschnitten der sich dauernd ändernden Destillationsgeschwindigkeit bei einer Beobachtungsdauer von insgesamt 30 Stunden. Punkte 5 bis 13 entsprechen dem nach Sättigung der Wand praktisch konstanten Wert für die Destillationsgeschwindigkeit (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Beobachtungszeiten zu Fig. 3.

| Nr. des Meßwertes | Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach |
|---|---|
| 1 | 17 Stunden |
| 2 | 23 „ |
| 3 | 40 „ |
| 4 | 46 „ |
| jetzt wurde die Wand des Destillationsgefäßes mit Wasserdampf beschlagen | |
| 5 | 3 Stunden |
| 6 | 6 „ |
| 7 | 20 „ |

Zur Prüfung des Einflusses der Temperaturregelung ist in Fig. 4 die Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges für eine Temperaturkonstanz des Thermostaten von $\pm 0{\cdot}003°$ (G 4-Platte, 0·0278% Rohrzuckerlösung) wiedergegeben, und in Fig. 4a die zugehörige Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug. In Fig. 4 entspricht Kurve 1 einer Änderung des Zuges von 95 mm auf 35 mm, Kurve 2 von 35 mm auf 60 mm und Kurve 3 von 60 mm auf 115 mm.

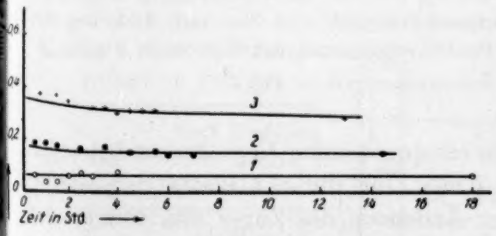



Fig. 4.

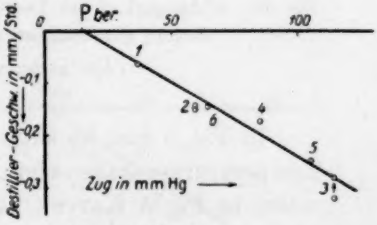



Fig. 4a.

Fig. 4. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges.
(Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$ statt $\pm 0{\cdot}0005°$, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

Fig. 4a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 4.
(Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 1.)

Aus dem Vergleich dieser Figuren mit den entsprechenden Fig. 1 und 1a, in denen die Verhältnisse für eine Temperaturkonstanz des Thermostaten von $\pm 0{\cdot}0005°$ (G 4-Platte) wiedergegeben sind, geht hervor, daß die Einstellung der Destillationsgeschwindigkeit auf den konstanten Wert schneller bei der geringeren Temperaturkonstanz erfolgt, wobei allerdings, wie zu erwarten, eine größere Streuung der Werte beobachtet wird als bei der besseren Temperaturkonstanz.

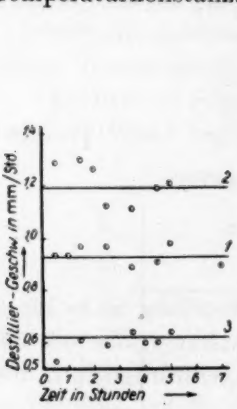



Fig. 5.

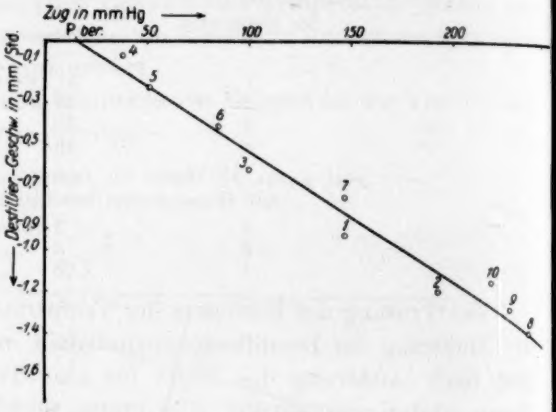



Fig. 5a.

Fig. 5. Änderung der Destilliergeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Zeit nach Änderung des Zuges.
(Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$ statt $\pm 0{\cdot}0005°$, alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

Fig. 5a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Änderung des Zuges; die bezifferten Punkte entsprechen den Kurven in Fig. 4.
(Alle anderen Bedingungen wie in Fig. 2.)

In Fig. 5 und 5a sind die entsprechenden Verhältnisse bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0{\cdot}003°$ für die G 5-Platte dargestellt, wobei in Fig. 5 Kurve 1 einer Änderung des Zuges von 40 mm auf 150 mm entspricht, Kurve 2 einer Änderung von 150 mm auf 195 mm und Kurve 3 einer Änderung von 195 mm auf 100 mm. Die Porengröße der Platte beeinflußt die in Frage stehende Störung der Destillationsgeschwindigkeit nach Änderung des Zuges offenbar wieder nur in dem Sinne, daß bei guter Temperaturkonstanz des Thermostaten die Störungen bei der größerporigen Platte größer sind als bei der engerporigen Platte.

Dieselben Erscheinungen treten auch bei jeder anderen Beeinflussung des Destillationsvorganges, wie durch Änderung der Konzentration der Lösung ein. Soll daher eine Lösung mit geänderter Konzentration unmittelbar im Anschluß an die Untersuchung einer vorangehenden Lösung gemessen werden, wie es häufig, z. B. bei der Ermittelung der Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes der Fall ist, so ist darauf zu achten, daß die durch die Temperaturstöße bedingte Änderung des Wandbeschlages der neuen Lösung entspricht. Man erreicht diese Forderung wiederum durch kurzes, gegebenenfalls mehrmaliges Öffnen des U-Ventils nach Einbringen der neuen Lösung, wobei im Falle einer konzentrierteren Lösung das Vorratsgefäß schwach zu kühlen, im Falle einer verdünnteren Lösung zu erwärmen ist.

In Fig. 6a ist ein Beispiel für den Fall einer konzentrierteren Lösung nach Messung einer verdünnteren wiedergegeben. Die Ziffern bedeuten die Reihenfolge der gemessenen Werte für die Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Zug, wobei die beobachteten Zeiten aus Tabelle 2 hervorgehen. Danach können sich Störungen infolge des Wandbelages über sehr lange Zeiten erstrecken. Aus Fig. 6b ist zu ersehen, daß nach zweimaligem kurzen Öffnen des U-Ventils (Verringerung des Wandbeschlages) die konstante Destilliergeschwindigkeit sich ohne weiteres einstellt (beobachtete Zeiten, vgl. Tabelle 3). Dabei treten die Störungen durch die Wand bei geringerer Temperaturkonstanz des Thermostaten (z. B. $\pm 0{\cdot}003°$) wiederum weniger in Erscheinung als bei größerer Konstanz.

Tabelle 2. Beobachtungszeiten zu Fig. 6a.

| Nr. des Meßwertes | Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach |
|---|---|
| 1 | 44 Stunden |
| 2 | 54 „ |
| 3 | 68 „ |
| 4 | 79 „ |
| 5 bis 8 | 93 „ |
| 9 bis 10 | 116 „ |
| 11 | 151 „ |
| 12 | 164 „ |
| 13 | 190 „ |
| 14 | 212 „ |
| 15 | 222 „ |

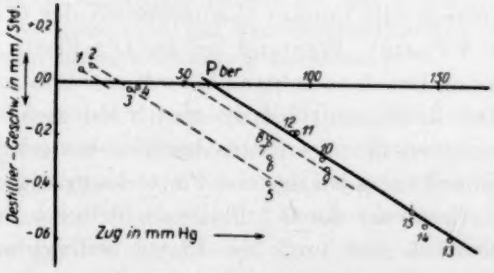



Fig. 6a. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Einfüllen einer konzentrierteren Lösung.

(G 5-Platte, Temperaturkonstanz $\pm 0{\cdot}003°$, 0·111-% ige Rohrzuckerlösung, vorherige Lösg. 0·0278%.)

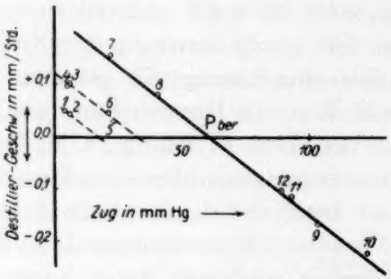



Fig. 6b. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug nach Einfüllen einer konzentrierteren Lösung. (Bedingungen wie bei Fig. 6a, aber nach Messung des Punktes 2 zum ersten Male U-Ventil für $^1/_2$ Minute geöffnet, nach Punkt 6 zum zweiten Male 1 Minute geöffnet.)

Tabelle 3.
Beobachtungszeiten zu Fig. 6b.

| Nr. des Meßwertes | Nach Einfüllen der Lösung gemessen nach |
|---|---|
| 1 | 44 Stunden |
| 2 | 54 „ |
| U-Ventil $^1/_2$ Minute geöffnet | |
| 3 | 1 „ |
| 4 | 14 „ |
| 5 | 18 „ |
| 6 | 21 „ |
| U-Ventil 1 Minute geöffnet | |
| 7 | 1 „ |
| 8 | 6 „ |
| 9 | 30 „ |
| 10 | 48 „ |
| 11 | 51 „ |
| 12 | 54 „ |

*Einfluß der Platte.* Um diesen Einfluß zu prüfen, wurden parallele Messungen mit zwei in ein und demselben Thermostaten untergebrachten Apparaturen durchgeführt, von denen die eine mit einer G 4-Platte, die andere mit einer G 5-Platte versehen war. Als Substanzen wurden niedermolekulare Stoffe gewählt, bei denen auch noch bei höheren Konzentrationen Anomalien nicht zu erwarten waren, so daß verhältnismäßig hohe osmotische Drucke gemessen werden konnten.

In Fig. 7 ist das Meßergebnis für Rohrzuckerlösungen von 0·0062 bis 0·932% (osmotischer Druck 3·5 bis 500 mm *Hg*) zusammengestellt (die Punkte ○ entsprechen der G 4-Platte, die Punkte ● der G 5-Platte). Während bei der G 5-Platte die Werte für den osmotischen Druck noch bis zu einer Konzentration von 0·555% (osmotischer Druck 297 mm) auf die VAN 'T HOFFsche Gerade fallen, beobachtet man bei der G 4-Platte bereits eine erhebliche Abweichung. Diese Abweichung bei der G 4-Platte kann wegen des normalen Wertes bei Verwendung der G 5-Platte nicht durch die Lösung, sondern voraussichtlich nur durch die Platte bedingt sein. Auch die engerporige Platte G 5 zeigt bei höheren Konzentrationen Abweichungen der Meßwerte und zwar in demselben Sinne wie die G 4-Platte.

Dieser Einfluß der Porengröße auf den Meßbereich wurde auch noch an Kochsalzlösungen geprüft. Berücksichtigt man den bekannten osmotischen Koeffizienten für die betreffende Konzentration,

so sollte bei den verwendeten Lösungen der Wert für den osmotischen Druck erwartungsgemäß auf die Gerade in Fig. 7 fallen. Für die Platte G 5 trifft dieses noch für eine Konzentration von 0·0526% zu (osmotischer Druck 320 mm). Oberhalb dieser Grenze weicht der osmotische Druck in ähnlicher Weise wie bei Rohrzuckerlösungen ab. Auch die Abweichungen bei der G 4-Platte entsprechen den Abweichungen bei Rohrzuckerlösungen. Danach erweist sich der Einfluß der Porengröße der verwendeten Platte auf den gültigen Meßbereich als unabhängig von der Natur der verwendeten Substanz.

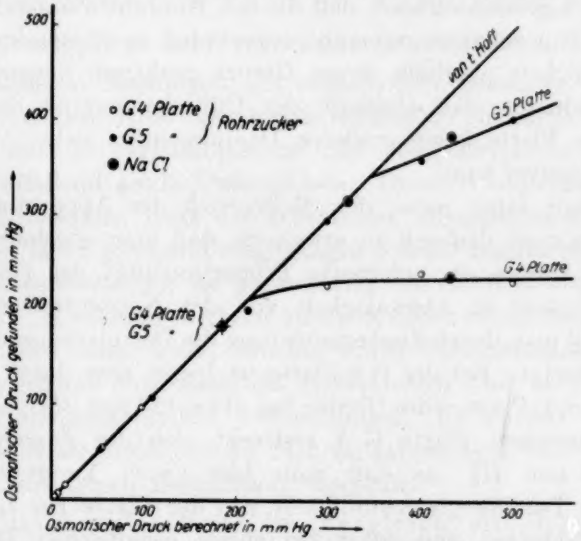



Fig. 7. Abhängigkeit des gefundenen osmotischen Druckes von dem berechneten für G 5- und G 4-Platte bei Rohrzucker- und Natriumchloridlösungen. (Durch die Apparatur bedingte scheinbare Assoziation.)

Nach diesen Feststellungen besitzt also jede Platte gemäß ihrer Porengröße nur einen begrenzten Meßbereich, der vor Verwendung einer Apparatur zu Meßzwecken stets mit Lösungen eines Stoffes wie Kochsalz oder Rohrzucker nach oben abgegrenzt werden muß. Diese Prüfung ist um so notwendiger, als der Einfluß der Platte oberhalb des zulässigen Meßbereiches zu zu kleinen osmotischen Drucken führt, d. h. sich in derselben Richtung auswirkt wie eine mit der Konzentration zunehmende Assoziation. Die zulässige Meßgrenze der verwendeten G 4-Platte liegt bei etwa 220 mm *Hg*, die Meßgrenze bei der G 5-Platte bei etwa 340 mm.

Für die G 4-Platte läßt sich zeigen, daß die Grenze des Meßbereiches bei dieser Porengröße darauf zurückzuführen ist, daß die Destillationsgeschwindigkeit oberhalb der festgestellten Grenze bei ein und demselben Zug bei Erhöhung des osmotischen Druckes nicht mehr proportional der Konzentrationserhöhung zunimmt. Die Neigung der experimentell ermittelten Geraden in dem Diagramm Zug-Destillationsgeschwindigkeit, die den osmotischen Druck ergibt, ist im gültigen Meßbereich bei gegebenem Vakuum für eine und dieselbe Apparatur eine konstante Größe. Die Grenze des Gültigkeitsbereiches ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit Konzentrationszunahme bei gleichem Zug erwartungsgemäß proportional zunehmende Destilliergeschwindigkeit oberhalb dieser Grenze praktisch konstant bleibt. Dieses bedeutet, daß oberhalb der Gültigkeitsgrenze der porösen Platte die Platte keine größeren Dampfmengen mehr in der Zeiteinheit abgeben kann.

Es läge daher nahe, den Meßbereich der Apparatur mit der G 4-Platte noch dadurch zu erweitern, daß man oberhalb der festgestellten Grenze die geforderte Proportionalität der Destillationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration dadurch erzielt, daß man durch Zugvergrößerung die Destillationsgeschwindigkeit herabsetzt. Bei der G 4-Platte ist hierin aber durch die Tragfähigkeit der Platte eine Grenze bei etwa 120 mm *Hg* gesetzt. Bei der engerporigen Platte G 5 erstreckt sich der Zugbereich weit über 500 mm *Hg*, so daß man hier durch Vergrößerung des Zuges die Destilliergeschwindigkeit von der Platte zur Lösung beliebig herabsetzen und sogar bei einem osmotischen Druck von 400 mm in umgekehrtem Sinn von der Lösung zur Platte destillieren kann. Trotz dieser Möglichkeit der Herabsetzung der Destillationsgeschwindigkeit durch Einstellen entsprechender Züge, erreicht man auch bei der G 5-Platte eine Meßgrenze bei 340 mm, oberhalb der die gemessenen Werte dem wahren osmotischen Druck nicht mehr entsprechen.

Eine Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in Folgendem. Eine Vergrößerung des Zuges wirkt der Oberflächenspannung der Flüssigkeit entgegen und zieht ihr Niveau nach Maßgabe des Zuges zu entsprechend engeren Porenstellen in die Platte hinein. Es ist wahrscheinlich, daß die über dem Flüssigkeitsniveau sich befindenden Kapillarräume dem Dampftransport einen entsprechend ihrer Höhe zunehmenden Widerstand bieten.

Genauigkeit der Meßergebnisse. Aus dem umfangreichen Versuchsmaterial (vgl. z. B. Tabelle 5, 7, 8 und Fig. 11) geht eindeutig hervor, daß aus der Abhängigkeit der Destillationsgeschwindigkeit vom Zug der osmotische Druck sich im allgemeinen mit einer Genauigkeit von $\pm 1$ bis 2 mm bestimmen läßt. Eine zusätzliche Unsicherheit durch den Einfluß der Wand kommt nicht in Frage, wenn das Gleichgewicht immer genügend lange beobachtet wird. Lediglich bei osmotischen Drucken, die außerhalb des Meßbereiches der verwendeten Filterplatte liegen, wird durch die anzubringende Korrektur die Meßgenauigkeit auf $\pm 5$ mm herabgesetzt.

### 3. Messungen an Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$, Mol.-Gew. 342).

Die direkten Messungen des osmotischen Druckes von Rohrzuckerlösungen mit Hilfe einer halbdurchlässigen Membran zeigen im Vergleich mit den kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen auffallend große Unterschiede. Diesen Unterschieden, auf die, soweit bekannt, trotz der erheblichen allgemeinen Bedeutung bisher noch nicht genügend eingegangen wurde, kommt deshalb ein besonderes Interesse zu, da gegenwärtig im Rahmen der Bestimmungen von Molekulargewichten hochpolymerer Stoffe den direkten Messungen des osmotischen Druckes durch halbdurchlässige Membrane eine größere Zuverlässigkeit zugesprochen wird als kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen. Es wurden daher die Ergebnisse dieser Methoden an Rohrzuckerlösungen durch die Methode der isothermen Destillation überprüft.

Die Membranmethode im Vergleich mit Kryoskopie und Ebullioskopie. Die klassischen Versuche W. Pfeffers[1]) über den osmotischen Druck von Rohrzuckerlösungen haben von H. N. Morse[2]) und Mitarbeiter durch Vergrößerung des Meßbereiches und der Meßgenauigkeit eine wesentliche Ergänzung erfahren. Während Pfeffers Versuche zunächst ohne Einschränkung auf eine direkte Proportionalität von osmotischen Druck und Konzentration hinwiesen, was bekanntlich van 't Hoff zu einer den Gasgesetzen entsprechenden Formulierung veranlaßte, zeigen Morses grund-

[1]) W. Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. [2]) H. N. Morse, W. W. Holland, E. G. Zies, C. N. Myers, W. M. Clark, E. E. Gill, Amer. chem. J. 45 (1911) 554. — H. N. Morse, W. W. Holland, C. N. Myers, G. Cash, J. B. Zinn, Amer. chem. J. 48 (1912) 29. Ferner siehe A. Findlay, Der osmotische Druck. Dresden 1914.

legende Versuche, die sich über mehr als 10 Jahre erstreckten und die auch heute noch als die genauesten osmotischen Druckmessungen mit Hilfe halbdurchlässiger Membrane gelten[1]), daß die gefundenen osmotischen Drucke erhebliche Abweichungen von dieser Proportionalität zeigen, die mit zunehmender Konzentration immer größer werden.

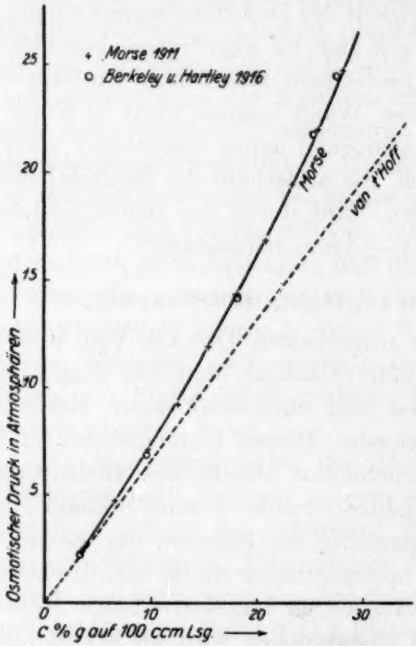



Fig. 8. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei H. N. Morse, sowie Lord Berkeley und E. G. J. Hartley.

Gemäß Fig. 8 ist eine Annäherung an die van 't Hoffsche Gerade nur insofern zu erkennen, als die gemessene Kurve unterhalb des möglichen Meßbereiches in diese Gerade einzumünden scheint. Die im Jahre 1916 von Lord Berkeley und E. G. J. Hartley[2]) mit Hilfe einer Kompensationsmethode gemessenen osmotischen Drucke erstrecken sich auch nicht über das von Morse gemessene Gebiet hinaus, so daß direkte Messungen des osmotischen Druckes durch eine halbdurch-

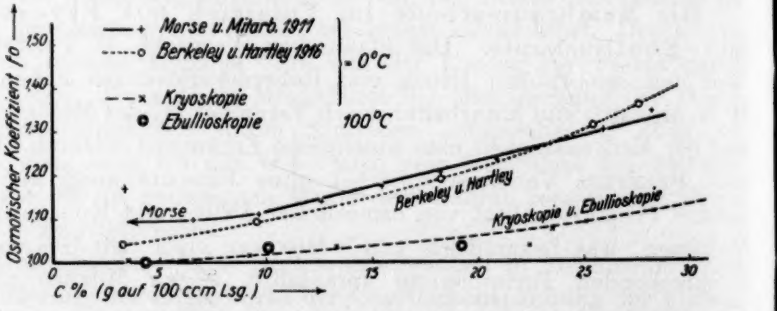



Fig. 9. Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten $f_0$ von der Konzentration bei H. N. Morse, Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, sowie bei Kryoskopie und Ebullioskopie.

[1]) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie 1937. [2]) Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, Proc. Roy. Soc. London (A) **92** (1916) 477.

lässige Membran an Rohrzuckerlösungen in dem für die VAN 'T HOFFsche Theorie entscheidendem Gebiet niederer Konzentration überhaupt nicht vorliegen[1]). Während man aus der Darstellung in Fig. 8 den Eindruck gewinnen kann, daß der auf das Gebiet kleinster Konzentrationen extrapolierte Verlauf der Kurve für die MORSEschen Werte in die VAN 'T HOFFsche Gerade einmündet, zeigt die Darstellung in Fig. 9, daß auch hinsichtlich dieser Extrapolation Unsicherheit besteht. In Fig. 9 sind die Ergebnisse MORSES als Abhängigkeit des osmotischen Koeffizienten $f_0$ von der Konzentration wiedergegeben, wobei $f_0 = P_{\text{beob.}}/P_{\text{ber.}}$ ist. Die Kurve für den osmotischen Koeffizienten verläuft mit abnehmender Konzentration unterhalb 9·6% keineswegs auf den Wert 1 für $f_0$ zu, wie es im Sinne der VAN 'T HOFFschen Theorie erwartet werden muß. Günstiger dagegen liegt die aus den Werten von Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY ermittelte Kurve, bei der insbesondere der untere Grenzwert (3·3%) des untersuchten Konzentrationsbereiches einer Extrapolierung der Kurve auf $f_0 = 1$ nicht widerspricht. Aus Tabelle 4 geht hervor, daß im Gegensatz zu den Messungen mit halbdurchlässiger Membran bei der Kryoskopie und Ebullioskopie unterhalb 7% eine Abweichung für $f_0$ nur innerhalb der Meßgenauigkeit liegt, so daß bis zu dieser verhältnismäßig hohen Konzentration $f_0$ praktisch 1 ist.

Messungen durch isotherme Destillation. Der Meßbereich bei H. N. MORSE, sowie Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY erstreckt sich von 3·4 bis etwa 30 Volum-%[2]). Bei den kryoskopischen und ebullioskopischen Versuchen wurden die Messungen von 42·5 bis herunter zu 0·048 Volum-% durchgeführt. Der bei der isothermen Destillation untersuchte Meßbereich reicht gemäß den Grenzen der verwendeten Apparatur (G 5-Platte) von 0·0062 bis 0·5550 Volum-%, d. h. nach unten hin etwa um eine Größenordnung weiter als bei den kryoskopischen Bestimmungen. Wenn auch die höheren Konzentrationen nicht gemessen werden konnten, so gestatten die Messungen mit der isothermen Destillation doch gerade in dem entscheidenden Bereich die kryoskopischen Werte zu über-

[1]) Es sei bemerkt, daß die bereits 1909 von Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY auch für Konzentrationen unter 3·35% angegebenen Werte, die sich der VAN 'T HOFFschen Geraden auffallend gut anpassen, später von ihnen selbst als unzutreffend bezeichnet wurden (1916, loc. cit.). [2]) Alle Konzentrationen wurden, soweit erforderlich, auf Volum-% umgerechnet.

Tabelle 4. Osmotischer Koeffizient berechnet aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von Rohrzuckerlösungen (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Auflage).

Gefrierpunktserniedrigung.

| Mol/l | Vol.-% | $f_0 = \frac{Eg \text{ beob.}}{Eg \text{ ber.}}$ |
|---|---|---|
| 0·0014 | 0·0483 | 1·005[1]) |
| 0·00998 | 0·341 | 1·000[1]) |
| 0·020 | 0·68 | 1·010[2]) |
| 0·103 | 3·52 | 1·005[3]) |
| 0·269 | 9·20 | 1·019[3]) |
| 0·386 | 13·3 | 1·035[3]) |
| 0·655 | 22·4 | 1·038[4]) |
| 0·687 | 23·5 | 1·075[5]) |
| 0·737 | 25·2 | 1·090[6]) |
| 0·827 | 28·3 | 1·113[7]) |
| 1·100 | 37·6 | 1·156[8]) |
| 1·242 | 42·5 | 1·187[8]) |

Siedepunktserhöhung.

| Mol/l | Vol.-% | $f_0 = \frac{Es \text{ beob.}}{Es \text{ ber.}}$ |
|---|---|---|
| 0·0016 bis 0·128 | 0·055 bis 4·38 | 0·995 bis 1·016[9]) |
| 0·123 | 4·2 | 1·000[10]) |
| 0·203 | 6·95 | 0·960[11]) |
| 0·295 | 10·08 | 1·037[9]) |
| 0·567 | 19·4 | 1·037[12]) |

prüfen und für die kleinsten Konzentrationen zu ergänzen. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse für die Methode der isothermen Destillation zusammengestellt, woraus bei Berücksichtigung der Fehlergrenzen hervorgeht, daß in diesem Konzentrationsbereich (0·0062 bis 0·5550 Volum-%) $f_0 = 1$, d. h. daß das VAN 'T HOFFsche Gesetz streng erfüllt ist. Die Messungen mit der Methode der isothermen Destillation stimmen also vollkommen mit den kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen überein. Es ist daraus zu folgern, daß die

[1]) H. HAUSRATH, Ann. Physik (4) **9**, (1902) 542. [2]) E. H. LOOMIS, Z. physik. Chem. **32** (1900) 597. [3]) W. A. ROTH, LANDOLT-BÖRNSTEIN (1904). [4]) S. W. YOUNG und W. A. SLOAN, J. Amer. chem. Soc. **26** (1904) 919. [5]) J. BABINSKI, Zbl. f. Zuckerind. **32** (1924) 782. [6]) TH. EWAN, Z. physik. Chem. **31** (1899) 27. [7]) H. N. MORSE, J. C. W. FRAZER und H. N. ROGERS, Amer. chem. J. **37** (1907) 593. [8]) A. C. W. RIVETT, Z. physik. Chem. **80** (1912) 556. [9]) E. PLAKE, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 105. [10]) J. SAKURAI, J. chem. Soc. London **61** (1892) 998. [11]) E. BECKMANN, Z. physik. Chem. **6** (1890) 459. [12]) F. JÜTTNER, Z. physik. Chem. **38** (1901) 107.

Tabelle 5. Meßergebnisse mit der Methode der isothermen Destillation an Rohrzuckerlösungen.

| Konzentration in mMol/l | Konzentration in Vol.-% | $T$ in ° C | Osmotischer Druck $P$ in mm $Hg$ beob. | Osmotischer Druck $P$ in mm $Hg$ ber. | $f_0 = \frac{P\,\text{beob.}}{P\,\text{ber.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0·181 | 0·0062 | 23 | 3±2 | 3·34 | 0·883±33% |
| 0·362 | 0·0124 | 23 | 7±1 | 6·7 | 1·145±14% |
| 0·740 | 0·0253 | 23 | 14±1 | 13·6 | 1·028± 7% |
| 1·50 | 0·0513 | 20·6 | 27±1 | 27·4 | 0·985± 4% |
| 2·90 | 0·0992 | 20·6 | 54±1 | 53 | 1·019± 2% |
| 5·86 | 0·2005 | 20·6 | 109±2 | 107 | 1·019± 2% |
| 9·93 | 0·3395 | 20·6 | 184±2 | 182 | 1·011± 1% |
| 16·22 | 0·5550 | 20·6 | 295±3 | 297 | 0·994± 1% |

Der untersuchte Rohrzucker war „Saccharose, reinst" von E. Merck, Darmstadt. $[\alpha]_D^{20°} = +66{\cdot}2°$, Schmelzpunkt 159° bis 160° C.

kryoskopischen und ebullioskopischen Bestimmungen auch oberhalb der Konzentration von 0·5550 Volum-%, über die hinaus die Überprüfung mit der isothermen Destillation aus methodischen Gründen nicht ausgedehnt werden konnte, zuverlässig sind, so daß die Annahme berechtigt erscheint, daß das VAN 'T HOFFsche Gesetz bei Rohrzuckerlösungen bis zu einer Konzentration von etwa 7 Volum-% erfüllt ist[1]). Oberhalb dieser Konzentration wird $f_0$ langsam größer als 1[2]).

Von den durch Kryoskopie, Ebullioskopie und durch isotherme Destillation ermittelten, vorzüglich übereinstimmenden Werten für den osmotischen Druck weichen die von H. N. MORSE, Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY durch die Methode mit halbdurchlässiger Membran erhaltenen Werte stark ab. Entscheidend hierbei ist, daß die von diesen Autoren angegebenen Werte auf einer Kurve anzuordnen sind, deren Extrapolation auf 1 bei MORSE überhaupt nicht gegeben ist, während sie bei Lord BERKELEY und E. G. J. HARTLEY erst ganz in der Nähe der Konzentration 0 möglich erscheint. Die Ursache für diese Abweichung bei der Methode der direkten Bestimmung des osmotischen Druckes durch halbdurchlässige Membran dürfte in dieser selbst begründet sein. (Störender Einfluß der Membran, auch wenn sie weitgehend für den gelösten Stoff undurchlässig

[1]) Nach der Bestimmung von W. A. ROTH ist bei 9·2 Volum-% schon eine Abweichung für $f_0$ von 1 zu bemerken. [2]) Auf die Erklärung dieser Abweichung, für die gewiß die bekannte Annahme über eine Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Lösungsmittel heranzuziehen ist, soll hier nicht weiter eingegangen werden.

ist.) Die Meßergebnisse von H. N. Morse, sowie von Lord Berkeley und E. G. J. Hartley, die seinerzeit mit großem experimentellem Aufwand durchgeführt worden sind, können daher heute nicht mehr als exakte Bestimmung des osmotischen Druckes angesehen werden. Die gute Übereinstimmung bei den indirekten Messungen des osmotischen Druckes durch Kryoskopie und Ebullioskopie im Vergleich mit den Messungen durch isotherme Destillation zeigt, daß der kryoskopischen und ebullioskopischen Methode doch große Sicherheit zukommt und daß das van 't Hoffsche Gesetz über einen größeren Konzentrationsbereich gilt, als nach den direkten Bestimmungen des osmotischen Druckes angenommen worden ist[1]).

### 4. Messungen an Raffinose ($C_{18}H_{32}O_{16}$, Mol.-Gew. 504).

F. Klages[2]) hat kryoskopische Bestimmungen an methylierter Raffinose ausgeführt und gemäß Tabelle 6 einen annähernd der Konstitution entsprechenden Wert für das Molekulargewicht nur in einem

Tabelle 6. Kryoskopische Messungen an Hendekamethylraffinose (Mol.-Gew. 658) nach F. Klages.

| Konzentration % | Mol.-Gew. beob. | Konzentration % | Mol.-Gew. beob. |
|---|---|---|---|
| 0·435 | 450 | 0·192 | 548 |
| 0·252 | 577 | 0·106 | 326 |
| 0·251 | 380 | 0·093 | 375 |
| 0·223 | 413 | 0·033 | 245 |
| 0·218 | 432 | 0·030 | 310 |

gewissen Konzentrationsbereich beobachtet, während bei niederen Konzentrationen erheblich kleinere Werte gefunden werden. Klages erklärt seine Befunde im Rahmen einer besonders von K. H. Meyer und R. Lühdemann[3]) vertretenen Hypothese, nach der in Kettenmolekülen, wie sie die Oligosacharide darstellen, durch die Brownsche Bewegung des Lösungsmittels Eigenschwingungen von Molekülteilen auftreten können, welche sich osmotisch als selbständige Zentren auswirken. Abgesehen davon, daß von theoretischer Seite[4])

[1]) A. Findlay, Der osmotische Druck. Dresden 1914. [2]) F. Klages, Liebigs Ann. Chem. **520** (1935) 71. [3]) K. H. Meyer und R. Lühdemann, Helv. chim. Acta **18** (1935) 307; Ch. G. Boissonnas und K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **20** (1937) 768; K. H. Meyer, Z. Elektrochem. **43** (1937) 148; vgl. auch W. Haller, Kolloid-Z. **56** (1931) 257. [4]) E. Hückel, Z. Elektrochem. **42** (1936) 753. Vgl. auch G. Berger, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937) 599; **57** (1938) 1029.

die Grundlagen für diese Hypothese stark bestritten werden, hat K. FREDENHAGEN[1]) mit Recht darauf hingewiesen, daß nach dieser Annahme der osmotische Druck mit steigender Konzentration zu und nicht abnehmen müßte, wie im KLAGESschen Beispiel, und daß man kaum annehmen kann, daß die gleiche Ursache bei verschiedenen Stoffen Effekte mit umgekehrter Konzentrationsabhängigkeit hervorruft. Da sich andererseits die kryoskopischen Messungen an Rohrzucker durch Überprüfung mit der Methode der isothermen Destillation als völlig zuverlässig erwiesen und irgendwelche Anomalien sich auch in den verdünntesten Lösungen nicht gezeigt haben, schien es nützlich, auch das Verhalten der Raffinose in dem entscheidenden Konzentrationsbereich durch diese Methode zu prüfen. M. ULMANN[2]) hat bereits früher eine 0·5%ige Raffinoselösung untersucht und dabei ein normales Molekulargewicht gefunden. Die Untersuchung wurde bis auf 0·01% (0·2 mMol/l) ausgedehnt, wobei sich die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte ergaben.

Tabelle 7. Meßergebnisse an Raffinoselösungen mit der Methode der isothermen Destillation. $T = 23°$ C.

| Konzentration in | | Osmotischer Druck $P$ in mm $Hg$ | | $f_0 = \frac{P \text{ beob.}}{P \text{ ber.}}$ |
|---|---|---|---|---|
| mMol/l | Vol.-% | beob. | ber. | |
| 0·203 | 0·0102 | 3±2 | 3·74 | 0·802±33% |
| 0·405 | 0·0204 | 8±1 | 7·5 | 1·067±12% |
| 0·810 | 0·0408 | 15±1 | 15 | 1·000± 7% |
| 2·98 | 0·1500 | 54±1 | 55 | 0·982± 2% |
| 5·22 | 0·2643 | 94±2 | 97 | 0·969± 2% |
| 9·94 | 0·5000 | 184±3 | 183·5 | 1·002±1·5% |

Das untersuchte Präparat war „Raffinose reinst" von der Firma Schering-Berlin. Vor der Einwaage wurde es vom Kristallwasser durch Trocknen im Vakuum über $P_2O_5$ bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz befreit. $[\alpha]_D^{20°} = +104{\cdot}3°$.

Raffinose zeigt in dem Konzentrationsbereich von 0·01 bis 0·5% völlig normale, einem Trisaccharid entsprechende osmotische Drucke. Da keine Veranlassung für die Annahme besteht, daß Methylraffinose sich anders wie Raffinose verhält, sind die Beobachtungen von F. KLAGES sehr wahrscheinlich auf methodische Fehler zurückzuführen[3]).

[1]) K. FREDENHAGEN, Liebigs Ann. Chem. **523** (1936) 58. [2]) M. ULMANN, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419. [3]) Vgl. dazu auch die eigenen Angaben von F. KLAGES, loc. cit, S. 80.

### 5. Messungen an Fumarsäure- und Maleinsäurediamid ($C_4H_6O_2N_2$, Mol.-Gew. 114).

Fumar- und Maleinsäure, sowie deren Derivate, zeigen in ihren physikalischen Konstanten außerordentlich starke Unterschiede. Im besonderen liegen die Schmelzpunkte der trans-Formen etwa um 100° C höher, und diese sind sehr viel schwerer löslich, als die cis-Verbindungen. Die Sublimationswärme beträgt nach K. L. Wolf und H. G. Trieschmann[1]) bei Fumarsäure 32 kcal, bei Maleinsäure 26 kcal, woraus sie mit Recht folgern, daß starke Unterschiede in den zwischenmolekularen Kräften der beiden Isomeren vorhanden sein müssen. Aus dem Vergleich der Schmelz- und Verbrennungswärmen der Fumar- und Maleinsäuredimethylester folgerte A. Wassermann[2]) bereits, daß die Gitterkräfte im Kristallverband der trans-Verbindung mit mehr als 2·5 kcal größer anzunehmen sind, als bei den Molekülen der cis-Verbindung. Es ist von Interesse festzustellen, wie weit dieser große Unterschied der zwischenmolekularen Kräfte im festen Zustand bei den cis- und trans-Verbindungen sich im gelösten Zustand äußert. Hierfür ist die Untersuchung eines möglichst großen Konzentrationsbereiches bei Verwendung verschiedenartiger Lösungsmittel erforderlich.

Im folgenden wird über das Verhalten von Fumarsäure- und Maleinsäurediamid[3]) in wässeriger Lösung berichtet. Leider ist die Löslichkeit des Fumarsäurediamids in Wasser sehr gering, so daß der zur Verfügung stehende Konzentrationsbereich sich nur bis 0·035% (3·07 mMol/l) erstreckt. Die Löslichkeit von Maleinsäurediamid ist ausreichend, um noch Konzentrationen weit oberhalb des Meßbereiches der verwendeten Apparatur (G 5-Platte) anzuwenden. Die mit der Methode der isothermen Destillation gefundenen Ergebnisse sind in Fig. 10 wiedergegeben, aus denen hervorgeht, daß Fumarsäurediamid bis zur Sättigungskonzentration einen vollkommen normalen osmotischen Druck zeigt, während Maleinsäurediamid unterhalb des Meßbereiches der Apparatur (siehe Pfeil), von etwa 250 mm *Hg* osmotischen Druck an eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Assoziation zeigt.

---

[1]) K. L. Wolf und H. G. Trieschmann, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 376.
[2]) A. Wassermann, Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 418. [3]) Die Amide wurden wegen der kleinen Dissoziationskonstante ($K_c$ etwa gleich $10^{-14}$ gegenüber $10^{-3}$ bei den freien Säuren) gewählt.

Die Abweichung des osmotischen Druckes von Maleinsäurediamid von der VAN 'T HOFFschen Geraden bei höheren Konzentrationen, ist um den durch die Apparatur bedingten Betrag zu korrigieren (vgl. S. 330). Der korrigierte Kurvenverlauf ist in Fig. 10 gestrichelt wiedergegeben. Danach beträgt die Assoziation bei einer Konzentration von 0·31 Volum-% (27·2 mMol/l) näherungsweise 6%. Dieses Ergebnis steht mit dem oben angeführten physikalischen Eigenschaften von Fumar- und Maleinsäure in einem scheinbaren Widerspruch, da man erwarten sollte, daß gerade umgekehrt Fumarsäurediamid wegen der wesentlich größeren Kohäsionskräfte im festen

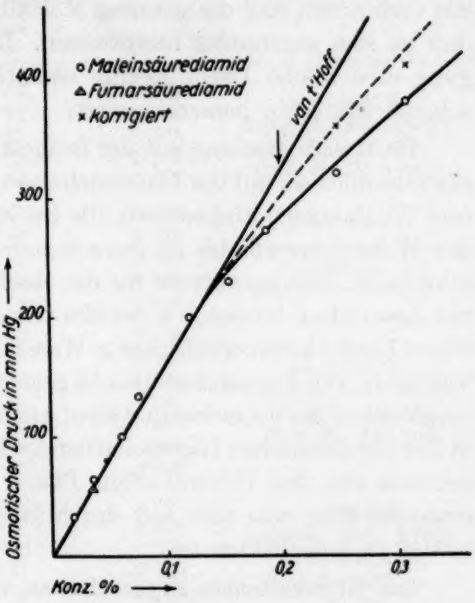



Fig. 10. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei Fumarsäure- und Maleinsäure-diamid.

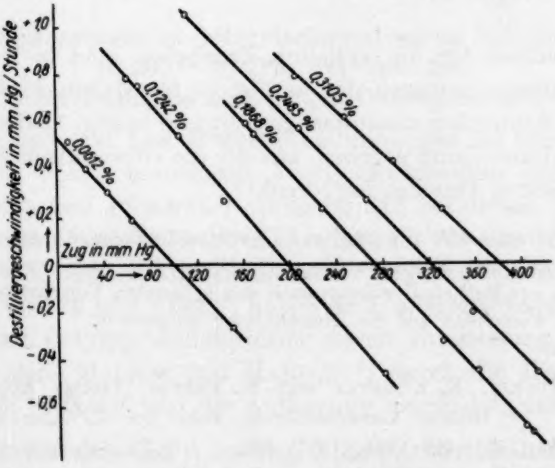



Fig. 11. Abhängigkeit der Destilliergeschwindigkeit vom Zug bei Maleinsäurediamid. (Beispiel für die Ermittelung des osmotischen Druckes.)

Zustand, zumal im Zustand gesättigter Lösung Assoziation zeigt. Offenbar muß hierbei die große Verdünnung berücksichtigt werden, die verhindert, daß die gelösten Moleküle einander so nahe kommen, daß sie sich gegenseitig beeinflussen. Daß trotz der Nähe der Sättigung eine solche Beeinflussung osmotisch nicht erkennbar ist, erscheint immerhin bemerkenswert.

Im Zusammenhang mit der festgestellten Assoziation des Maleinsäurediamids sei auf die Untersuchung von W. Hückel, K. Kumetat und W. Preuss[1]) hingewiesen, die bei kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichtes cis-trans-isomerer cyclischer Alkohole in verschiedenen Lösungsmitteln für die cis-Formen eine stärkere Neigung zur Assoziation fanden, als bei den trans-Formen. Wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse in Wasser läßt sich das oben festgestellte Verhalten von Fumarsäurediamid gegenüber Maleinsäurediamid nicht vergleichen. Es sei indessen darauf hingewiesen, daß die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der Fumarsäure- und Maleinsäurederivate ein den Hückelschen Fällen entgegengesetztes Verhalten erwarten läßt, was aber nur durch Heranziehung weiterer Lösungsmittel zu entscheiden ist.

Die physikalischen Eigenschaften von Fumarsäure- und Maleinsäurederivaten deuten darauf hin, daß die Befunde bei den cis- und trans-Formen der cyclischen Alkohole auf andere cis-trans-isomere Verbindungen nicht ohne weiteres verallgemeinert werden können.

Als Beispiel für die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 8 die Versuchsdaten zu einigen der in Fig. 10 für Maleinsäurediamid angegebenen Meßpunkte zusammengestellt und in Fig. 11 die zugehörige graphische Darstellung gegeben, aus der die einwandfreie Ermittelung des osmotischen Druckes hervorgeht[2]).

Fumarsäurediamid[3]) (Fp. 266° u. Z., nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser) und Maleinsäurediamid[4]) (Fp. 173·5° nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol) wurden nach den bekannten Vorschriften durch Einwirkung von Ammoniak auf die Dimethylester dargestellt.

---

[1]) W. Hückel, K. Kumetat und W. Preuss, Liebigs Ann. Chem. **517** (1935) 229. [2]) Genaue Versuchsführung siehe bei M. Ulmann, Z. physik. Chem. (A) **156** (1931) 419; **164** (1933) 318. [3]) Th. Curtius und F. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. **19** (1886) 2461. [4]) J. J. Rinkes, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46** (1927) 268.

Tabelle 8. Maleinsäurediamid (Mol.-Gew. 114) 21° C in Wasser.

| Zug in mm *Hg* bei 0° C | Versuchsdauer | Steighöhe in mm | Destillationsgeschwindigkeit in mm/Std. | |
|---|---|---|---|---|
| 10·0 | 1 Std. 0 Min. | 0·52 | 0·520 | |
| 25·0 | 2 „ 45 „ | 1·11 | 0·405 | $c = 0{\cdot}0612\%$ |
| 42·6 | 1 „ 25 „ | 0·43 | 0·304 | intrapol. osm. Druck |
| 63·6 | 1 „ 15 „ | 0·23 | 0·184 | $P = 100$ mm *Hg* |
| 150 | 13 „ 10 „ | −3·54 | −0·269 | (ber. $P = 98{\cdot}5$ mm) |
| 71 | 15 „ — „ | 11·27 | 0·750 | |
| 61 | 1 „ 15 „ | 0·98 | 0·784 | $c = 0{\cdot}1242\%$ |
| 105 | 1 „ — „ | 0·54 | 0·540 | intrapol. osm. Druck |
| 144 | 13 „ 35 „ | 3·55 | 0·262 | $P = 200$ mm *Hg* |
| 281 | 2 „ 15 „ | −1·04 | −0·462 | (ber. $P = 200$ mm) |
| 163 | 4 „ 15 „ | 2·52 | 0·593 | |
| 170 | 1 „ 15 „ | 0·68 | 0·544 | $c = 0{\cdot}1868\%$ |
| 228 | 2 „ — „ | 0·46 | 0·230 | intrapol. osm. Druck |
| 331 | 15 „ 25 „ | −5·10 | −0·330 | $P = 273$ mm *Hg* |
| 361 | 3 „ 15 „ | −1·49 | −0·458 | (ber. $P = 300$ mm) |
| 408 | 1 „ 45 „ | −1·26 | −0·720 | |
| 402 | 15 „ — „ | −10·43 | −0·695 | |
| 112 | 2 „ 30 „ | 2·62 | 1·050 | |
| 209 | 2 „ 15 „ | 8·66 | 0·568 | $c = 0{\cdot}2485\%$ |
| 266 | — „ 45 „ | 0·20 | 0·267 | intrapol. osm. Druck |
| 357 | 1 „ — „ | −0·21 | −0·210 | $P = 320$ mm *Hg* |
| 413 | 1 „ 30 „ | −0·70 | −0·466 | (ber. $P = 400$ mm) |
| 206 | 15 „ 15 „ | 11·96 | 0·784 | $c = 0{\cdot}3105\%$ |
| 248 | 2 „ — „ | 1·23 | 0·615 | extrapol. osm. Druck |
| 289 | — „ 55 „ | 0·39 | 0·426 | $P = 380$ mm *Hg* |
| 331 | 1 „ 15 „ | 0·28 | 0·224 | (ber. $P = 500$ mm) |

### 6. Messungen an dodecylschwefelsaurem Natrium ($C_{12}H_{25}O \cdot SO_3Na$, Mol.-Gew. 288) und dodecylschwefelsaurem Zink ($(C_{12}H_{25}O \cdot SO_3)_2Zn$, Mol.-Gew. 595·5).

Auf Grund von Leitfähigkeitsbestimmungen an wässerigen Lösungen von höher homologen alkylschwefelsauren Salzen haben Lottermoser und Püschel[1]) gefolgert, daß bei diesen, ähnlich wie bei den Seifen, eine kritische Konzentration für die Mizellbildung besteht. Die kritischen Konzentrationen $c_k$ ergeben sich aus Tabelle 9. Hartley, Collie und Samis[2]) haben diese ausgezeichneten Konzentrationen an Cetylpyridiniumsalzen durch Ermittelung der Überführungszahlen, Malsch und Hartley[3]) durch die Hochfrequenzleitfähigkeit bestätigt und die Auffassung begründet, daß bei diesen

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [2]) G. S. Hartley, B. Collie und C. S. Samis, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 759. [3]) J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 321.

Tabelle 9. Kritische Konzentration $c_k$ in mMol/l bei seifenähnlichen Stoffen in Wasser nach verschiedenen Methoden.

| Untersuchte Substanz | Äquivalentleitfähigkeit | Hochfrequenzleitfähigkeit | Überführungszahl | Oberflächenspannung | Osmotischer Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| Dodecylschwefelsaures *Na* | 6·62 (25° C)[1] | 8·0 (25° C)[3] | — | 5·83 (60° C)[1] | 6·95 (21° C) |
| Tetradecylschwefelsaures *Na* | 2·75 (60° C)[1] | — | — | 2·19 (60° C)[1] | — |
| Hexadecylschwefelsaures *Na* | 0·85 (60° C)[1] | — | — | 0·73 (60° C)[1] | — |
| Oktadecylschwefelsaures *Na* | 0·34 (60° C)[1] | — | — | (1 bis 1·7) (60° C)[1] | — |
| Dodecylschwefelsaures *Zn* | 1·96 (25° C)[1] | — | — | — | 2·52 (21° C) |
| Cetylpyridiniumbromid | 1·11 (35° C)[2] | — | 1·11 (35° C)[2] | — | — |
| Cetylpyridiniumchlorid | — | 0·9 (25° C)[4] | — | — | — |

Konzentrationen die Bildung ionischer Mizellen erfolgt. Für dodecylschwefelsaures Natrium konnte diese ausgezeichnete Konzentration durch Messung der Oberflächenspannung, Röntgenuntersuchungen und Viscositätsbestimmungen[5]) der Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration weiterhin charakterisiert werden. In Fig. 12 sind die nach den verschiedenen Meßmethoden gefundenen Ergebnisse zusammengestellt, welche zeigen, daß in dem kritischen Konzentrationsgebiet die Eigenschaften der Lösungen eine deutliche Änderung erfahren.

Es war von besonderem Interesse, für dieses Salz die Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration kennenzulernen. Abgesehen davon, daß zur Erfassung des Aufbaues dieser Lösungen für ein und dieselbe Substanz die Kenntnis einer möglichst großen Zahl von Eigenschaften erwünscht ist, kommt dem osmotischen Druck noch die besondere Bedeutung zu, daß er ähnlich wie das Röntgenbild die direkte Charakterisierung der kritischen Konzentration $c_k$ als

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, Kolloid-Z. **63** (1933) 175. [2]) G. S. Hartley, B. Collie und S. C. Samis, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 759. [3]) G. Schmid und E. C. Larsen, Z. Elektrochem. **44** (1938) 651. [4]) J. Malsch und G. S. Hartley, Z. physik. Chem. (A) **170** (1934) 321. [5]) K. Hess, W. Philipoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. 88 (1939) 40.

Konzentration der Mizellbildung gestattet, während Leitfähigkeitsbestimmungen und Überführungszahlen zur Charakterisierung von $c_k$ mehr die Bedeutung von abgeleiteten Größen besitzen.

In Fig. 13 sind die gefundenen osmotischen Drucke in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Bis zu der Konzentration von 0·2 Volum-% (6·95 mMol/l) besteht direkte Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration entsprechend der Dissoziation eines starken Elektrolyten. Oberhalb 0·2 Volum-% steigt der osmotische Druck nur noch wenig, was nur durch die Bildung von größeren

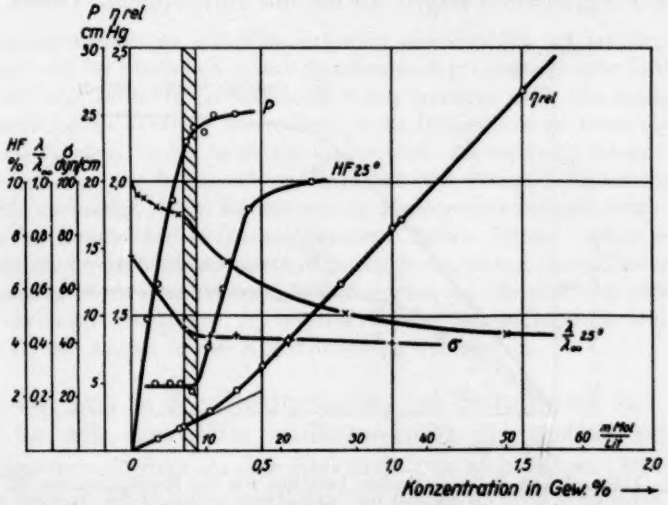



Fig. 12. Abhängigkeit der Äquivalent- und Hochfrequenzleitfähigkeit, der Oberflächenspannung, der Viscosität und des osmotischen Druckes von der Konzentration für dodecylschwefelsaures Natrium.
(Das Gebiet der kritischen Konzentration ist schraffiert wiedergegeben.)

Molekülaggregaten gedeutet werden kann. Diese Konzentration erweist sich demnach als diejenige, bei der Mizellbildung auftritt und die als kritische Konzentration $c_k$ bezeichnet wird (vgl. Fig. 12, in die auch die Kurve für den osmotischen Druck mit aufgenommen ist).

Faßt man die kritische Konzentration $c_k$ in Übereinstimmung mit der Auffassung von GRINDLEY und BURY, später MURRAY und HARTLEY[1]) als Sättigungskonzentration für den molekulargelösten Anteil auf und nimmt man an, daß Substanz oberhalb dieser Kon-

[1]) J. GRINDLEY und CH. R. BURY, J. chem. Soc. London **1929**, 679. R. F. MURRAY und G. S. HARTLEY, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 164.

zentration nur noch mizellar dispergiert wird, so ergibt sich aus der Zunahme des osmotischen Druckes oberhalb $c_k$ ein mittlerer Aggregationsgrad für den mizellar gelösten Anteil. Unter dieser Annahme erhält man bei dodecylschwefelsaurem Natrium einen Aggregationsgrad von etwa 25 (Mizellgröße).

In Fig. 13 ist ferner die Konzentrationsabhängigkeit des osmotischen Druckes für den zweiwertigen Elektrolyten dodecylschwefelsaures Zink wiedergegeben. Schon aus der Äquivalentleitfähigkeit[1]) war zu ersehen, daß die Salze mit zweiwertigem Kation stärkere Neigung zur Aggregation zeigen, als die mit einwertigem. Dieses konnte

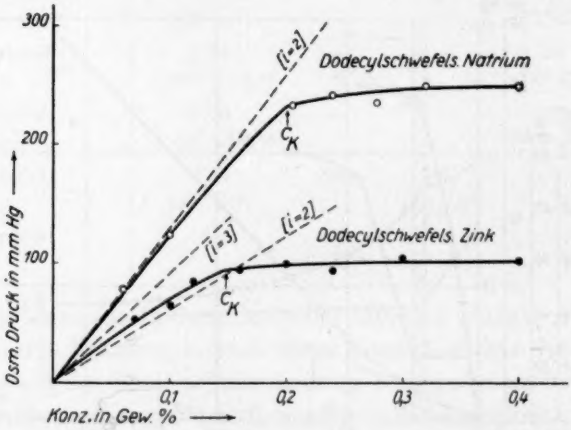



Fig. 13. Abhängigkeit des osmotischen Druckes von der Konzentration bei dodecylschwefelsaurem Natrium und dodecylschwefelsaurem Zink.

auch osmotisch bestätigt werden. Die Aggregation setzt bei diesem Salz schon bei einer Konzentration von 0·15 Volum-% (2·52 mMol/l) ein und der nach obiger Annahme berechnete Aggregationsgrad ist etwa doppelt so groß wie beim Natriumsalz.

Die exakte Messung des osmotischen Druckes führt also zu einer eindeutigen Feststellung der kritischen Konzentration als Konzentration der Bildung von Molekülaggregaten und bestätigt damit die aus den elektrochemischen Eigenschaften dieser Lösungen gezogenen Schlußfolgerungen.

Die verwendeten Salze der Dodecylschwefelsäure waren von der Firma Böhme Fettchemie G. m. b. H., Chemnitz, für uns in besonders reiner Form dargestellt worden. Wir sprechen der Firma auch an dieser Stelle unseren Dank aus.

[1]) A. Lottermoser und F. Püschel, loc. cit.

# Über die zur Kenntnis der Elektrodenvorgänge notwendige Berücksichtigung freier Diffusion entladener Ionen.

## I. Die Bildung von Hydroperoxyd und Sauerstoff an der Anode.

Von

**Gerhard Heinrich** und **Alfons Klemenc.**

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 39.)

Elektrodenreaktionen vollziehen sich nicht ausschließlich auf der Elektrodenoberfläche — in der Elektrodenphase — sondern auch in entsprechender Entfernung davon, weil freie Diffusion der entladenen Ionen vorliegen muß. Um demnach die Elektrodenvorgänge exakt zu beschreiben, ist die Diffusion zu berücksichtigen, die hier für die Vorgänge an der Anode einbezogen wird. An der Anode werden Hydroxylionen entladen, zur Sauerstoffentwicklung ist eine weitere Reaktion der freien Hydroxyle notwendig. Diese können sich zu Hydroperoxyd dimerisieren, welches dann an der Metallelektrode spontan Sauerstoff liefert. Ist der Verlauf so, dann müßte ein Nachweis von Hydroperoxyd in Anodenumgebung feststellbar sein, der bisher noch nicht einwandfrei durchgeführt worden ist. Es wird hier untersucht, ob es überhaupt möglich ist, Hydroperoxyd unter den Bedingungen seiner Entstehung an der Anode, in der Elektrolytlösung aufzufinden.

Es hat sich in der Elektrochemie, bei Betrachtung von Reaktionen an den Elektroden, stillschweigend die Ansicht erhalten, daß diese unmittelbar an der Elektrode vor sich gehen. Die Ionen werden an den Elektroden entladen, an denen dann die weitere Reaktion erfolgt. Diese Ansicht konnte sich solange erhalten, solange wir über die gesonderte Existenz von Atomen und Radikalen (Atomgruppen) nur wußten, daß sie sehr unbeständig sind. Die letzt abgelaufene Zeit hat jedoch eine Fülle von Kenntnissen vermittelt, nach welchen den Atomen und Radikalen eine wenn auch kurze, doch meßbare Lebensdauer zukommt. Dadurch finden eine Reihe von Vorgängen auf den verschiedensten Gebieten chemischer Reaktionen ihre zwanglose Erklärung.

Diese Angelegenheit muß auch im Gebiet elektrochemischer Vorgänge anzutreffen sein. Nach der Entladung der Ionen stehen die entsprechenden ungeladenen Teile frei zur Verfügung und werden den ihnen möglichen physikalischen und chemischen Reaktionen unterliegen. Es ist von besonderer Bedeutung zu beachten, daß die entladenen Ionen nun als neutrale Gebilde von der Elektrode weg in die

Elektrolytlösung diffundieren. Chloratome z. B. werden sich zu Molekeln nicht nur an der Anodenfläche, sondern auch in einer, wenn auch kurzen Entfernung davon vereinigen können. Für die anodische Oxydation ist das Verhalten des Hydroxyls von prinzipieller Bedeutung, welches ebenfalls, in die Lösung diffundierend, die dieser Molekelart eigenen Reaktionen gleichzeitig eingeht. Den näheren Mechanismus der Ionenentladung beleuchten Untersuchungen der Wasserstoffabscheidung in der Nähe des Gleichgewichtspotentials, welche von E. Baars, M. Volmer, T. Erdey-Grúz, J. A. V. Butler ausgeführt worden sind[1]). Man wird die Bedeutung einer Berücksichtigung der freien Diffusion entladener Ionen am besten an einem bekannten und viel diskutierten Beispiel erkennen. Wir wählen die reversible Oxydation-Reduktion Hydrochinon $\rightleftarrows$ Chinon:

$$Hyd + 2\,OH \rightleftarrows Ch + 2\,H_2O.$$

Wird die anodische Polarisation beachtet, so ergeben sich die folgenden Gleichungen, $I$ = Stromstärke:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = k_1[Hyd][OH]^2 - k_2[Ch], \tag{a}$$

$$+\frac{d[OH]}{dt} = k_3 I. \tag{b}$$

Es wird demnach ein quasi stationärer Zustand eintreten, in welchen gleichviel Hydroxyl gebildet wie verbraucht wird. Es ist dann

$$[OH]_{st}^2 = \frac{k_3 I + k_2[Ch]}{k_1[Hyd]}. \tag{c}$$

Den Fortgang der Oxydation messen wir durch die Beobachtung des Sauerstoffpotentials, entsprechend der Gleichung

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{[OH]^2}{[OH']^2}. \tag{d}$$

Setzen wir in diese den Ausdruck für $[OH]_{st}^2$ der Gleichung (c) ein, so erhält man

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{I + k_4[Ch]}{k_5[Hyd]} + \text{const.} \tag{e}$$

Die Ableitung dieser Beziehung hat jedoch nur dann einen Sinn, wenn eine unmittelbar an der Elektrode sich ausbildende, beide Reaktionspartner enthaltende, räumlich festgelegte Metallphase

[1]) E. Baars, S.-B. Ges. Befördg. ges. Naturw. Marburg **63** (1928) 214. T. Erdey-Grúz und M. Volmer, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203. M. Volmer und H. Wick, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 429. F. T. Chang und H. Wick, Z. physik. Chem. (A) **172** (1935) 448. J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc. **28** (1932) 239 usw.

angenommen wird. Dies kann nicht der Fall sein, sobald eine freie Diffusion für das Hydroxyl möglich ist. Es sind dann die beiden Differentialausdrücke (a) und (b) nicht mehr gleichzusetzen, denn Gleichung (a) gilt für jede Stelle in der Lösung, also auch für die Elektrodenoberfläche, Gleichung (b) jedoch nur für die Elektrodenoberfläche. Aus diesem Grunde ist der Wert von (c) nicht exakt und deshalb auch nicht die Endgleichung (e). Die experimentelle Prüfung derselben, die F. HABER[1]) zuerst abgeleitet hat, zeigte auch, daß sie nicht stimmt. Man muß sie mit einem konstanten Faktor $x > 1$ multiplizieren; dies heißt, das nach der Endgleichung (e) berechnete Potential ist immer um einen konstanten Betrag niedriger als das experimentell gefundene. Eine Erklärung für diesen Faktor ist nicht gefunden worden.

Elektrochemisch betrachtet ist die Oxydation als anodisch verlaufende Reaktion beachtenswert. Das primäre Produkt der Entladung ist das freie Hydroxyl, welches demnach hier eine wichtige Rolle spielen wird. Um nun das Verhalten desselben exakt zu beschreiben, müssen wir seine freie Diffusion annehmen, die gerade hier besonders aufschlußreich wird. Das Hydroxyl muß ja, um Sauerstoff an der Anode zu liefern, sekundäre Reaktionen eingehen, die wahrscheinlich alle über Hydroperoxyd laufen. Wir beschäftigen uns in den folgenden Ausführungen zuerst mit dieser Frage. Die entwickelten Diffusionsgleichungen werden dann für allgemeine Oxydationen an der Anode verwendet werden, wie eben angedeutet.

Der Mechanismus zur anodischen Entwicklung des Sauerstoffes ist bis jetzt in seinen Einzelheiten unbekannt. Beschränkt man sich auf die Elektrolyse von Wasser, so ist als erster Vorgang jedenfalls die Entladung des Hydroxyls anzunehmen, das als hydratisiertes Ion ($H_2O \cdot OH^-$) in der Lösung vorhanden ist. Darüber wird kein Zweifel bestehen. Nach der Entladung in der Anode ist das Hydroxyl frei, es enthält nicht mehr die, das Ion begleitende, Wassermolekel[2]). Das weitere Schicksal des Hydroxyls, der Weg zu seinem bestimmten Ende, ist es, nach dem wir fragen. Entsprechend den bisher vorliegenden Erfahrungen hat das Hydroxyl sowohl in Gasphase[3])

[1]) F. HABER und R. RUSS, Z. physik. Chem. **47** (1904) 258. [2]) R. W. GURNEY, Proc. Roy. Soc. London (A) **134** (1931) 137. [3]) K. F. BONHOEFFER und F. G. PEARSON, Z. physik. Chem. (B) **14** (1931) 1. E. GAVIOLA und R. W. WOOD, Philos. Mag. **6** (1928) 1202. O. OLDENBERG, J. chem. Physics **3** (1935) 265. A. RODEBUSH, loc. cit.

als auch in der Lösung[1]) eine bestimmte, wenn auch kurze Lebensdauer. Aus dem freien Hydroxyl muß quantitativ Sauerstoff nach dem FARADAY-Äquivalent gebildet werden. Der dazu führende Vorgang kann auf zwei Wegen sich abspielen:

$$\text{I. } OH + OH = H_2O + {}^1/_2\, O_2,$$

$$\text{II. } OH + OH = H_2O_2$$

$$H_2O_2 + Pt\text{-Elektrode} = H_2O + {}^1/_2\, O_2.$$

Welcher Weg eingeschlagen wird, ob I. oder II. oder beide zugleich, ist nicht direkt aufzufinden. Beide Vorgänge und beteiligte Molekelarten genügen, um das Verhalten der Sauerstoffelektrode bei der Elektrolyse zu verstehen. Schon bei sehr schwachen Strömen ($10^{-5}$ A) soll sich an der Anode eine monomolekulare Sauerstoffschicht ausbilden[2]). Nach den mitgeteilten experimentellen Ergebnissen kann es ebenso möglich sein, daß Hydroxylionen primär abgeschieden werden, wie es an der Kathode für Wasserstoff von T. ERDEY-GRÚZ und M. VOLMER[3]) gefunden worden ist. Nach II. ist die Bildung des Hydroperoxydes ein Zwischenprodukt, das an Platin und anderen Metallelektroden praktisch momentan unter Sauerstoffbildung zersetzt wird.

Es sind mehrere Gründe vorhanden, welche die Entstehung von Hydroperoxyd erwarten lassen. Nach der Reaktionsstufenregel ist die primäre Bildung eines unbeständigen Zwischenstoffes zu erwarten. Eine anodisch vorpolarisierte Elektrode entlädt sich fast sofort, wenn sie mit Spuren von Hydroperoxyd in der Lösung zusammen kommt. Bei entsprechender Anordnung kann man mit Hilfe einer Kombination Gleichstrom—Wechselstrom, wie dies E. BÜRGIN, G. GRUBE und B. DULK[4]) gemacht haben, an der Anode Hydroperoxyd erzeugen und erhält dann eine glatte Sauerstoffentwicklung, die sicher über Hydroperoxyd läuft. Bei der Glimmlichtelektrolyse ist eine reichliche Bildung von Hydroxyl zu beobachten, ganz entsprechend findet man in der Lösung große Mengen Hydroperoxyd. Auch in der Gaskinetik treten freie Hydroxyle zu Hydroperoxyd zusammen[5]).

---

[1]) A. KLEMENC, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 167. [2]) A. P. SOKOLOW, Ann. Physik **3** (1899) 58, 209. J. A. V. BUTLER und G. DREVER, Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 427. G. ARMSTRONG, F. R. HEINSWORTH und J. A. V. BUTLER, Proc. Roy. Soc. London **143** (1933) 89. [3]) T. ERDEY-GRUZ und M. VOLMER, Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203. [4]) E. BÜRGIN, Inaug.-Diss. Berlin 1911; G. GRUBE und B. DULK, Z. Elektrochem. **24** (1918) 237. [5]) Die zahlreiche Literatur dazu, abschließend für unseren besonderen Fall findet man bei W. H. RODEBUSH, J. physic.

Nach diesen Erfahrungen müßte man ein gleiches auch an der Anode erwarten, wo bei der Elektrolyse entsprechend der angewendeten Stromstärke freie Hydroxyle vorhanden sind. Für die Bildung von Hydroperoxyd ist hier ein besonderes Verhalten zu beachten, das sich mit der Sauerstoffentwicklung verknüpft. Durch das Entweichen des Gases wird eine Rührung in unmittelbarer Nähe der Anode hervorgerufen. Diese bewirkt, daß gebildetes Hydroperoxyd von der Metallelektrode (die es zerstören kann) abgedrängt wird. Es wird dadurch gleichsam eine Verlängerung des Diffusionsweges zum Metall erreicht und das Auftreten von Hydroperoxyd im Anodenraume begünstigt.

Eine einwandfreie Untersuchung zur Bildung von Hydroperoxyd an der Anode liegt nicht vor[1]). Es soll deshalb in der folgenden theoretischen Untersuchung dargelegt werden, inwieweit es überhaupt möglich ist, Hydroperoxyd unter den Bedingungen seiner Entstehung an der Metallanode, in der Elektrolytlösung nachzuweisen.

Hydroxyle entstehen in unmittelbarer Nähe der Anode, ihre Polymerisation zu Hydroperoxyd erfolgt mit sehr großer Geschwindigkeit. Es werden deshalb $H_2O_2$-Molekeln sehr zahlreich an die Metallelektrode gelangen und sich hier zersetzen. Es bildet sich dadurch ein großes Konzentrationsgefälle des Hydroperoxydes gegen die Metallelektrode aus. Diesem wird der größte Teil des gebildeten Hydroperoxydes folgen müssen und damit seine Zersetzung hervorrufen.

Die gewonnenen Gleichungen sind für ähnliche mit Diffusionsvorgängen verbundenen Reaktionssysteme von allgemeiner Bedeutung und sollen daher in den Grundzügen ihrer Herleitung mitgeteilt werden.

---

Chem. **41** (1937) 283; W. H. Rodebush und M. H. Wahl, J. chem. Physics **1** (1936) 696 und O. Oldenberg, J. chem. Physics **3** (1935) 266.

[1]) Die von E. H. Riesenfeld und B. Reinhold (Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 2980) angegebene Bildung, bei der Elektrolyse sehr starker Lauge bei $-20°$ C, ist nach den Ausführungen von F. Fichter (Z. Elektrochem. **32** (1927) 513) wahrscheinlich auf Bildung von Kaliumozonat → Kaliumtetroxyd zurückzuführen, die bei der Verdünnung Hydroperoxyd geben. Hydroperoxyd läßt sich bei allen länger laufenden Elektrolysen nachweisen. Doch ist, da keine entsprechende Vorsichtsmaßregel angewendet wurde, immer möglich, daß dieses von der Kathode stammt, wo Bildung sehr leicht beobachtet werden kann.

## I. Teil.

### Die Ausbildung einer stationären Endkonzentration für Hydroperoxyd an der Anode.

In der folgenden Betrachtung wird die Gasentwicklung des Sauerstoffes an der Anode vollständig außer acht gelassen. Rührung ist, wenn die Elektrodenfläche vertikal steht, nur in dieser Richtung möglich, sie kann demnach die Diffusion nicht beeinflussen. Ferner zeigt es sich, daß die Diffusion proportional der dritten Wurzel aus der Diffusionskonstante vor sich geht, das einer beträchtlichen Ausschaltung der gemachten Vernachlässigung beim Vergleich des theoretischen und experimentellen Wertes entspricht.

Die Gleichung von der wir ausgehen, entspricht der Bildung des Hydroperoxydes. Die Abnahme des Hydroxyls erfolgt nach dem Vorgang I und II:

$$-\frac{d[OH]}{dt} = (k_{\mathrm{I}} + k_{\mathrm{II}})[OH]^2.$$

Nehmen wir nun vorderhand an, daß auch Vorgang I zu einem labilen Zwischenstoff führt, der ähnlich wie Hydroperoxyd sich verhält, oder was formal auf das Gleiche herauskommt, wir nehmen an, daß $k_{\mathrm{I}} \ll k_{\mathrm{II}}$ ist, so hat man:

$$+\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k_1[OH]^2 = k_1 c_1^2.$$

Wird die Anode näherungsweise als unendlich groß vorausgesetzt und ist $c_1$ die Konzentration der Hydroxyle in der Entfernung $x$ von der Anode, so ist, entsprechend der angeschriebenen bimolekularen Reaktion, $k_1 \cdot c_1^2$ die pro Sekunde und 1 Liter = 1 dm³ umgesetzte Menge Hydroxyl und es muß diese im stationären Zustand gleich sein der pro Kubikdezimeter in der Sekunde durch Diffusion eintretenden *OH*-Mengen. Bezeichnet $D_1$ die Diffusionskonstante für das Hydroxyl, so gilt also:

$$D_1 \frac{d^2 c_1}{dx_2} = k_1 c_1^2. \tag{1}$$

Als Randbedingungen gelten: für $x = 0 \ldots c_1 = c_{10}$; für $x = \infty \ldots c_1 = 0$ und $dc_1/dx = 0$.

Damit erhält man als Lösung für (1):

$$c_1 = \frac{c_{10}}{\left(\sqrt{\frac{k_1 c_{10}}{6 D_1}}\, x + 1\right)^3}. \tag{2}$$

Ist $N_1$ die pro Quadratdezimeter Anodenfläche in der Sekunde gebildete *OH*-Menge, so gilt nach dem ersten Fickschen Gesetz:

$$N_1 = -D_1 \left(\frac{dc_1}{dx}\right)_{x=0};$$

berechnet man $(dc_1/dx)_{x=0}$ aus Gleichung (2), so erhält man:

$$c_{10} = \sqrt[3]{\frac{3N_1^2}{2k_1D_1}}. \tag{3}$$

Zur größenordnungsmäßigen Abschätzung der Konzentrationsverteilung nach Gleichung (2) werde angenommen: $D_1 = 10^{-7}$ dm²/sec die Stromdichte $\sigma = 0{\cdot}965$ A/dm². Die Polymerisationskonstante $k_1$ werde zu $k_1 = 10^4$ dm³/Mol·sec geschätzt[1]).

Nach dem FARADAY-Äquivalent ergibt sich aus der angenommenen Stromdichte $N_1 = 10^{-5}$ Mol/dm²·sec. Aus (3) erhält man damit: $c_{10} = 5{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ Mol/dm³.

Um ein Bild zu bekommen, wie rasch die Konzentration $c_1$ mit der Entfernung von der Anode absinkt, sei der Abstand $x_n$ berechnet, für den die Konzentration auf $1/n$ ihres Wertes an der Anode gesunken ist. Aus (2) erhält man:

$$x_n = \sqrt{\frac{6D_1}{k_1c_{10}}}\,(\sqrt{n} - 1) \tag{2a}$$

Man sieht aus (2a): Je größer die Konzentration an der Anode, desto stärker der Abfall. Für $n = 100$ ergibt sich mit den angenommenen Zahlenwerten: $x_{100} = 10^{-3}$ dm $= 0{\cdot}1$ mm. In diesem Abstand ist demnach die Konzentration bereits auf 1% gesunken.

Da sich der ganze Vorgang in einer so dünnen Flüssigkeitsschicht abspielt, kann angenommen werden, daß sich der vorausgesetzte stationäre Zustand praktisch sofort einstellt.

---

[1]) Bei der Glimmlichtelektrolyse bildet sich eine reichliche Menge freier Hydroxyle (Literatur dazu siehe z. B.: A. KLEMENC, Z. anorg. allg. Chem. **240** (1939) 167 oder Z. physik. Chem. **183** (1939) 297). Die freien Hydroxyle polymerisieren zu Hydroperoxyd; da bei dieser Art Elektrolyse keine Metallelektrode vorhanden ist, wird eine sekundäre Zersetzung durch eine solche nicht mehr möglich sein. Die Hydroxyle entstehen aus den angeregten Wassermolekeln $H_2O^* \rightarrow H + OH$. Die sekundliche Bildungsgeschwindigkeit (Abhdlg. VI); $+\,d(H_2O^*)/dt = 5 \cdot 10^{-5} \cdot I$ ($I$ = Strom in Ampere) ist bekannt. Ein Bruchteil davon zerfällt, so daß $(OH) = f(H_2O^*)$ sein wird, wobei $f$ unbekannt ist. In der Dauer von etwa 5 Minuten läßt sich in der Elektrolytlösung bei $I = 0{\cdot}060$ der Glimmlichtelektrolyse rund $4 \cdot 10^{-5}$ Mole Hydroperoxyd in 450 cm³ Lösung nachweisen. Nach der Gleichung können wir dann nach Schätzung die Geschwindigkeitskonstante $k_1$ finden:

$$k_1 = \frac{2 \cdot 10^{-5}}{f^2(5 \cdot 10^{-5})^2 0{\cdot}060^2 \cdot 5 \cdot 60} \approx \frac{10^4}{f^2}.$$

Zeit in Sekunden, Mol/Liter für das gebildete Hydroperoxyd. Für $(OH)$ ist die Zahl der momentan vorhandenen Mole einzusetzen, Temperatur 20° C. Wir setzen in den folgenden Rechnungen $k_1 = 10^4$. Da, wie man sieht, hier und in den folgenden Ausdrücken $k_1$ stets unter der dritten Wurzel steht, macht ein Fehler um eine Größenordnung noch wenig aus.

Ist nun $c_2$ die Konzentration des durch Zusammentritt zweier Hydroxylgruppen entstehenden Hydroperoxyd im Abstand $x$ von der Anode zur Zeit $t$ und $D_2$ der Diffusionskoeffizient für $H_2O_2$, so ist $D_2 \cdot \partial^2 c_2/\partial x^2$ die in die Volumseinheit zufolge der Diffusion eintretende Menge $H_2O_2$, ferner $k_1 c_1^2/2$ die in Mol gemessene Menge $H_2O_2$, die pro Volumeinheit und Sekunde durch Polymerisation entsteht. Es muß daher gelten:

$$D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \frac{k_1}{2} c_1^2 = \frac{\partial c_2}{\partial t}. \tag{4}$$

Hier wird der stationäre Endzustand praktisch erst nach langer Zeit erreicht werden, da sich der Prozeß im ganzen Elektrolyten abspielt.

Es soll zunächst die Konzentrationsverteilung für den stationären Endzustand ermittelt werden. Für diesen gilt: $\partial c_2/\partial t = 0$. Setzt man dies in (4) ein, so erhält man bei Verwendung von (2):

$$D_2 \frac{d^2 c_{2\infty}}{dx^2} + \frac{k_1 c_{10}^2}{2\left(\sqrt{\frac{k_1 c_{10}}{6 D_1}} x + 1\right)^4} = 0, \tag{5}$$

wenn man die partiellen durch die gewöhnlichen Differentiale ersetzt.

Da nun aber das Hydroperoxyd sich an der Anode nach der Gleichung: $2 H_2O_2 = 2 H_2O + O_2$ unendlich rasch zersetzt, muß die Bedingung gelten: für $x = 0 \ldots c_2 = 0$. Die Lösung von (5) lautet also, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentration $c_2$ nicht mit der Entfernung von der Anode beliebig anwachsen kann:

$$c_{2\infty} = \frac{c_{10} D_1}{2 D_2} \left\{ 1 - \frac{1}{\left(\sqrt{\frac{k_1 c_{10}}{6 D_1}} x + 1\right)^2} \right\}. \tag{6}$$

Da das zweite Glied von (6), abgesehen von einer sehr dünnen Schicht unmittelbar an der Anode, verschwindend kleine Werte annimmt [siehe die Diskussion von Gleichung (2)], ist die stationäre Endkonzentration des Elektrolyten an Hydroperoxyd gegeben durch:

$$c_{2\infty} = \frac{c_{10} D_1}{2 D_2}. \tag{6a}$$

Aus (6a) und (3) folgt

$$c_{2\infty} = \frac{D_1}{2 D_2} \sqrt[3]{\frac{3 N_0^2}{2 k_1 D_1}} = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-3} \text{ Mol/dm}^3,$$

ein recht geringer Wert, der in Anbetracht der hohen Stromdichte von $\sigma = 0{\cdot}965$ A/dm$^2$ kaum mehr wesentlich erhöht werden kann. Ferner muß beachtet werden, daß die Abschätzung der Größenordnung der Polymerisationskonstante $k_1$ mit einer Unsicherheit be-

haftet ist[1]). Für ein größeres $k_1$ würde der Endwert von $c_2$ noch kleiner werden.

Da größenordnungsmäßig $D_2 \approx D_1 \approx 10^{-7}$ dm²/sec gesetzt werden kann, müßte also die Endkonzentration des Hydroperoxydes von derselben Größenordnung sein wie die Konzentration des Hydroxyls unmittelbar an der Anode.

Man findet danach, wie noch besonders betont werden soll, daß bei einer bestimmten vorgegebenen Stromstärke nur eine bestimmte endliche Konzentration nach unendlich langer Zeit sich ausbilden kann.

Da jedoch Hydroperoxyd an der Anode bisher experimentell nicht nachgewiesen werden konnte (siehe S. 351), ist zu vermuten, daß die Ausbildung der angegebenen stationären Endkonzentration von $H_2O_2$ nur sehr langsam vor sich geht.

### Die Lösung der Differentialgleichung (4).

Um über das Zuletztgesagte ein Urteil zu gewinnen, muß man trachten, die Lösung von Gleichung (4) zu ermitteln.

Aus (4) und (2) folgt:

$$D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \frac{k_1 c_{10}^2}{2\left(\sqrt{\frac{k_1 c_{10}}{6 D_1}}\, x + 1\right)^4} = \frac{\partial c_2}{\partial t}. \tag{4a}$$

Führt man eine neue Veränderliche $c_2'$ ein durch die Gleichung:

$$c_2 = c_2' - \frac{D_1 c_{10}}{2 D_2 \left(\sqrt{\frac{k_1 c_{10}}{6 D_1}}\, x + 1\right)^2}, \tag{7}$$

so erhält man aus (4a):

$$D_2 \frac{\partial^2 c_2'}{\partial x^2} = \frac{\partial c_2'}{\partial t}. \tag{4b}$$

Es gelten die Randbedingungen: 1. für $x = 0$, $t \geqq 0$, $\ldots c_2 = 0$, daher $c_2' = \frac{D_1 \cdot c_{10}}{2 D_2}$ und 2. für $t = 0$, $x \geqq 0$, $\ldots c_2 = 0$, daher

$$c_2' = \frac{D_1 \cdot c_{10}}{2 D_2 \left(\sqrt{\frac{k_1 \cdot c_{10}}{6 D_1}} \cdot x + 1\right)^2}.$$

Eine Lösung von (4b) ist, wie man sich durch Einsetzen leicht überzeugt:

$$c_2' = \int_0^\infty (A \cdot \cos \lambda x + B \cdot \sin \lambda x)\, e^{-D_2 \lambda^2 t} \cdot d\lambda. \tag{8}$$

[1]) Siehe S. 353.

Es seien folgende Abkürzungen verwendet:

$$\frac{D_1 \cdot c_{10}}{2 D_2} = \beta, \tag{9}$$

$$\sqrt{\frac{k_1 \cdot c_{10}}{6 D_2}} = \gamma, \tag{10}$$

$$\frac{\beta}{(\gamma x + 1)^2} = \psi(x). \tag{11}$$

Nun folgt aus der zweiten Randbedingung:

$$\psi(x) = \int_0^\infty (A \cdot \cos \lambda x + B \cdot \sin \lambda x) d\lambda. \tag{12}$$

Die FOURIERsche Integraldarstellung von $\psi(x)$ liefert:

$$\psi(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty d\lambda \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot \cos \lambda (a - x) da. \tag{13}$$

Der Vergleich von (12) mit (13) liefert:

$$A = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot \cos \lambda a \cdot da; \quad B = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot \sin \lambda a \cdot da.$$

Setzt man diese Werte in Gleichung (8) ein, so erhält man nach elementarer Umformung:

$$c_2' = \frac{1}{\pi} \int_{\lambda=0}^{\infty} \int_{a=-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot \cos \lambda (a - x) da \cdot e^{-D_2 \lambda^2 \cdot t} \cdot d\lambda,$$

oder auch:

$$c_2' = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot da \int_0^\infty \cos \lambda (a - x) \cdot e^{-D_2 \lambda^2 t} \cdot d\lambda.$$

Nun gilt aber die Beziehung[1]):

$$\int_0^\infty \cos \lambda (a - x) e^{-D_2 \lambda^2 \cdot t} \cdot d\lambda = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{D_2 \cdot t}} \cdot e^{-(a-x)^2/4 D_2 t}.$$

Man kann daher schreiben:

$$c_2' = \frac{1}{2\sqrt{D_2 \pi \cdot t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(a) \cdot e^{-(a-x)^2/4 D_2 t} \cdot da. \tag{14}$$

Da die Funktion $\psi(x)$ nach Gleichung (11) nur für positive $x$ physikalisch definiert ist, muß man sie, um die Integration (14) ausführen zu können, für negative $x$ passend definieren. Aus der ersten

[1]) Siehe: RIEMANN und WEBER, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, Bd. I. § 64.

Randbedingung folgt nun, bei Beachtung der Abkürzungen (9) und (10): $\psi(o)=\beta$. Dieser Bedingung wird genügt durch die Festsetzung:

$$\psi(-x)=-\psi(x)+2\,\beta, \tag{15}$$

wodurch die Werte von $\psi(x)$ im ganzen Integrationsintervall festliegen. Es ist aber nach (15):

$$\int_{-\infty}^{0}\psi(a)\cdot e^{-(a-x)^2/4\,D_2 t}\cdot da=-\int_{\infty}^{0}\psi(-a)\cdot e^{-(a+x)^2/4\,D_2 t}\cdot da$$

$$=\int_{0}^{\infty}[2\,\beta-\psi(a)]e^{-(a+x)^2/4\,D_2 t}\cdot da;$$

man erhält also für $c_2'$ aus (14):

$$c_2'=\frac{1}{2\sqrt{D_2\cdot\pi\cdot t}}\int_{0}^{\infty}\{[2\,\beta-\psi(a)]\cdot e^{-(a+x)^2/4\,D_2 t}+\psi(a)\cdot e^{-(a-x)^2/4\,D_2 t}\}\cdot da. \tag{16}$$

Führt man das Gausssche Fehlerintegral ein nach der Definition:

$$\Phi(x)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{0}^{x}e^{-u^2}\cdot du, \tag{17}$$

so kann man schreiben:

$$\int_{0}^{\infty}e^{-(a+x)^2/4\,D_2 t}\cdot da=2\sqrt{D_2 t}\int_{x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty}e^{-u^2}\cdot du=\sqrt{D_2\cdot\pi\cdot t}\left[1-\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)\right]. \tag{18}$$

Aus (7), (9), (10), (11), (16) und (18) erhält man schließlich:

$$\frac{c_2}{\beta}=\frac{1}{2\sqrt{D_2\pi t}}\left\{\int_{0}^{\infty}(\gamma x+1)^{-2}[e^{-(a-x)^2/4\,D_2 t}-e^{-(a+x)^2/4\,D_2 t}]da\right\}$$

$$+1-\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)-(\gamma x+1)^{-2}. \tag{19}$$

Führt man die neue Integrationsvariable $\xi=\frac{a\mp x}{2\sqrt{D_2 t}}$ ein, wobei das obere Vorzeichen für das erste, das untere für das zweite Integral gelten soll, so erhält man aus (19):

$$\frac{c_2}{\beta}=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty}[2\,\gamma\sqrt{D_2 t}\cdot\xi+\gamma x+1]^{-2}\frac{d\xi}{e^{\xi^2}}-\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{+x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty}[2\,\gamma\sqrt{D_2 t}\cdot\xi-\gamma x+1]^{-2}\frac{d\xi}{e^{\xi^2}}$$

$$-\Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)+1-\frac{1}{(\gamma x+1)^2}. \tag{19a}$$

Aus (19a) erkennt man, daß die beiden Randbedingungen erfüllt sind.

Zur näherungsweisen Integration von (19a) werde: $\frac{1}{e^{\xi^2}} \sim \frac{1}{\sqrt{\pi}(1+\xi^2)}$ gesetzt. Es gilt nämlich:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{e^{\xi^2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{1+\xi^2}$$

und ferner sind $1+\xi^2$ die beiden ersten Glieder der MacLaurinschen Reihe für $e^{\xi^2}$.

Dies gibt, in (19a) eingeführt, nach einfacher Umformung:

$$\frac{c_2}{\beta} = \frac{1}{4\pi\gamma^2 D_2 \cdot t} \left\{ \int_{-x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi^2)\left(\xi + \frac{1+\gamma x}{2\gamma\sqrt{D_2 t}}\right)^2} - \int_{x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty} \frac{d\xi}{(1+\xi^2)\left(\xi + \frac{1-\gamma x}{2\gamma\sqrt{D_2 t}}\right)^2} \right\}$$

$$- \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) + 1 - \frac{1}{(\gamma x+1)^2}, \tag{19b}$$

wobei die Randbedingungen noch immer exakt erfüllt sind.

Die nach der Methode der Partialbruchzerlegung durchgeführte Integration von (19b) ergibt:

$$\frac{c_2}{\beta} = C \left\{ \left[ \frac{R}{(R^2+t)^2} + \frac{S}{(S^2+t)^2} \right] \sqrt{t} \cdot \ln \frac{4t + (R+S)^2}{(R-S)^2} + \frac{R^2 - t}{(R^2+t)^2} \left( \frac{\pi}{2} + \operatorname{arctg} \frac{R+S}{2\sqrt{t}} \right) \right.$$

$$\left. - \frac{S^2 - t}{(S^2+t)^2} \left( \frac{\pi}{2} - \operatorname{arctg} \frac{R+S}{2\sqrt{t}} \right) - 2\sqrt{t} \frac{R+S}{(R^2+t)(S^2+t)} \right\}$$

$$- \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) + 1 - \frac{1}{[\gamma x+1]^2} \tag{20}$$

mit den Abkürzungen:

$$C = \frac{1}{4\pi\gamma^2 D_2}; \quad R = \frac{\gamma x + 1}{2\gamma\sqrt{D_2}}; \quad S = \frac{\gamma x - 1}{2\gamma\sqrt{D_2}}. \tag{21}$$

Da $c_2$ in unmittelbarer Anodennähe wegen der aufsteigenden Gasblasen nicht einwandfrei gemessen werden kann, genügt es, den Wert von $c_2$ von einem gewissen Anodenabstand an zu berechnen. Es sei also etwa $x \geqq 0{\cdot}01\ \mathrm{dm} = 1\ \mathrm{mm}$ vorausgesetzt. Dann begeht man aber zufolge des großen Wertes von $\gamma$ einen Fehler von nur etwa 1%, wenn man $R = S = \frac{x}{2\sqrt{D_2}}$ setzt. Für $R - S$ folgt aus (21): $R - S = \frac{1}{\gamma\sqrt{D_2}}$. Führt man diese Werte in (20) ein und setzt zur Abkürzung:

$$\frac{x^2}{4 D_2} = \tau, \tag{22}$$

so ergibt sich aus (20), (21) und (22), wenn $e$ die Basis des natürlichen Logarithmensystems bedeutet:

$$\frac{c_2}{\beta} = \frac{1}{2\pi\gamma^2 D_2 (\tau + t)^2}\left\{\tau \cdot t \cdot \ln\frac{4\gamma^2 D_2(\tau+t)}{e^2} + (\tau - t)\operatorname{arctg}\sqrt{\tau/t}\right\}$$
$$- \Phi(\sqrt{\tau/t}) + 1 - \frac{1}{(2\gamma\sqrt{D_2\tau}+1)^2}. \qquad (23)$$

Hierin ist, wie aus (22) folgt: $\tau \geqq 250$ sec.

Zur Abschätzung der Glieder von (23) sei:

$$\varphi_1(\tau, t) = \frac{\sqrt{\tau \cdot t} \cdot \ln\frac{4\gamma^2 D_2(\tau+t)}{e^2}}{2\pi\gamma^2 D_2(\tau+t)^2}$$

gesetzt. $\varphi_1(\tau, t)$ erreicht sein Maximum für:

$$\tau = t = \frac{e^3}{8 D_2 \gamma^2} = 0{\cdot}283.$$

Es ist also: $\varphi_1(\tau, t)_{\max.} = 0{\cdot}016$. Da aber $\tau \geqq 250$ sein soll, liegt $\varphi_1(\tau, t)$ im Gültigkeitsbereich von (23) weit unter dem berechneten Wert. Bei Vernachlässigung dieses Gliedes liegt also der Fehler unter 1%. Das nächste Glied von (23) sei durch:

$$\varphi_2(\tau, t) = \frac{(\tau - t) \cdot \operatorname{arctg}\sqrt{\tau/t}}{2\pi\gamma^2 D_2(\tau+t)^2}$$

bezeichnet. Sucht man jenen Wert von $t$ auf, für den $|\varphi_2(\tau, t)|$ ein Maximum wird, so ergibt sich $t = 2{\cdot}27\,\tau$. Durch Einsetzen in $\varphi_2(\tau, t)$ ergibt sich:

$$|\varphi_2(\tau, t)| = \frac{1{\cdot}27 \cdot \operatorname{arctg} 0{\cdot}44}{2\pi\gamma^2 D_2 \cdot 3{\cdot}27^2 \cdot \tau};$$

setzt man hierin für $\tau = 250$, so ergibt sich: $|\varphi_2(\tau, t)|_{\max.} = 3{\cdot}54 \cdot 10^{-5}$, das Glied kann also ohne weiteres vernachlässigt werden. Schließlich wird für $\tau \geqq 250$ der Wert von $[2\gamma\sqrt{D_2}\tau + 1]^{-2} \leqq 1{\cdot}1 \cdot 10^{-4}$ und ist somit ebenfalls zu vernachlässigen.

Man erhält also aus (20) für $x \geqq 0{\cdot}01$ dm, wenn man für $\beta$ den Wert von Gleichung (9) einsetzt:

$$c_2 = \frac{D_1 c_{10}}{2 D_2}\left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right)\right]. \qquad (24)$$

Für $t = \infty$ geht (24) in die stationäre Endkonzentration (6a) über.

### Die Auswertung der Endgleichung (24) zur Berechnung der $H_2O_2$-Konzentration in der Umgebung der Anode in einer Entfernung größer als 1 mm.

In Fig. 1 wurde die Konzentration $c_2$ in Prozenten ihrer stationären Endkonzentration als Funktion der Zeit für verschiedene Entfernungen von der Anode $x$ aufgetragen, wobei die Werte der $\Phi$-Funktion aus den Tabellen von JAHNKE und EMDE entnommen wurden[1]).

[1]) JAHNKE und EMDE, Funktionstafeln. 2. Aufl. S. 98.

Man sieht, daß der Anstieg, besonders für größere Entfernungen von der Anode, ungemein langsam vor sich geht. Dabei hängt der Verlauf der Kurven nur von $D_2$ ab, deren größenordnungsmäßige Abschätzung keine Unsicherheit aufweist.

Wird z. B. mit 1 A/dm² elektrolysiert, so ist, wie oben bereits ausgerechnet, die stationäre Endkonzentration $c_2 = 2{\cdot}65 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Man sieht, daß in einer 5 mm von der Anode entfernten Schicht

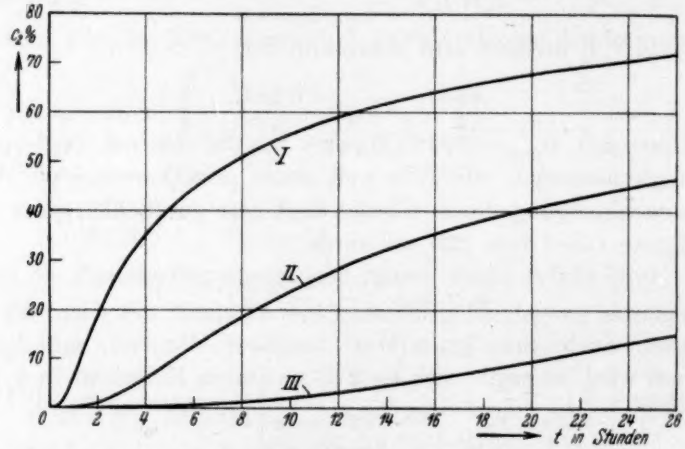



Fig. 1. Konzentration $H_2O_2 = c_2$ in Prozenten der stationären Endkonzentration $c_2 = 2{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ Mol/l als Funktion der Zeit.
*I* in 0·5 cm Entfernung von der Anode.
*II* in 1 „ „ „ „ „ .
*III* in 2 „ „ „ „ „ .

nach 2 Stunden erst $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l Wasserstoffsuperoxyd sich vorfinden, in 10 mm Entfernung ist nach dieser Zeit $^1/_{10}$ der letztgenannten Molzahl vorhanden.

Das langsame Ansteigen der Konzentration $c_2$ wird besonders deutlich, wenn man die über eine gewisse Schichtdicke $l$ des Elektrolyten gemittelte Konzentration $c_{2\,m}$ als Funktion der Zeit aufträgt. Es ist dies jene Konzentration, die sich einstellt, wenn man nach der Zeit $t$ die Elektrolyse unterbricht und den Elektrolyten herausnimmt. Nach der Durchmischung nimmt dieser die Konzentration $c_{2m}$ an. Ist 0·01 dm vernachlässigbar klein gegen die Schichtdicke $l$, so kann man die Integration nach Gleichung (24) vornehmen. Aus (24) folgt:

$$c_{2\,m} = \frac{D_1 c_{10}}{2 D_2}\left[1 + \frac{1}{l}\int_0^l \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{D_2 t}}\right) dx\right].$$

Dies liefert nach Ausführung der Integration:

$$c_{2m} = \frac{D_1 c_{10}}{2 D_2}\left[1 - \Phi\left(\frac{l}{2\sqrt{D_2 t}}\right) - \frac{2\sqrt{D_2 t}}{l\sqrt{\pi}}\left(e^{-l^2/4 D_2 t} - 1\right)\right]. \qquad (25)$$

Für $l = \infty$ wird $c_{2m} = 0$, es nimmt also bei unendlicher Schichtdicke die mittlere Konzentration in endlichen Zeiten keine endlichen Werte an.

Fig. 2 veranschaulicht den zeitlichen Verlauf von $c_{2m}$ in Prozenten des stationären Endwertes bei einer Schichtdicke $l = 2$ dm. Man sieht, daß nach 100 Tagen erst etwa 50% der stationären Endkonzentration erreicht sind.

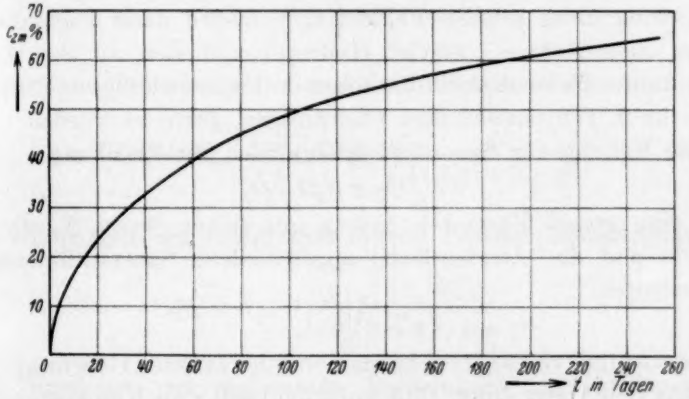



Fig. 2. Mittlere $H_2O_2$-Konzentration für 20 cm Schichtdicke in Prozenten der stationären Endkonzentration $c_2$ als Funktion der Zeit.

Hat man z. B. einen (horizontalen) liegenden Zylinder, dessen eine Grundfläche von einer Platinelektrode gebildet wird, so wird bei einer Stromdichte 10 mA/cm² nach 20 Tagen in einer 20-cm-Schichtdichte von der Grundfläche entfernt, also in 2-Literlösung erst $1 \cdot 10^{-3}$ Mole $H_2O_2$ vorhanden sein.

### Zusammenfassung für den I. Teil.

Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß die experimentelle Ermittelung von Hydroperoxyd, welches nach Polymerisation des primär durch Entladung entstandenen Hydroxyls gebildet wird, auf Schwierigkeiten stoßen muß. Es wird wegen der, Hydroperoxyd momentan zerstörenden, Elektrode nur ein geringer Teil des gebildeten Hydroperoxydes überhaupt in die Elektrolytlösung diffundieren können. Nichtsdestoweniger müßte eine entsprechende experimentelle Untersuchung die Geschwindigkeitskonstante $k_1$ für die Polymerisation

$2\,OH \rightleftarrows H_2O_2$ aufzufinden gestatten. Sie ist hier auf Grund einer groben Abschätzung eingeführt worden. Der Verlauf der Kurven Fig. 1 und Fig. 2 ist von der Abschätzung der Größenordnung von $k_1$ unabhängig; also geben sie den zeitlichen Anstieg auf jeden Fall richtig wieder.

## II. Teil.

### Faraday-Äquivalent und Hydroperoxyd an der Anode.

Bildet sich in einer Nebenreaktion an der Anode Hydroperoxyd, so muß die hier entwickelte Menge Sauerstoff weniger betragen als nach dem Faraday-Äquivalent zu erwarten wäre. Die quantitative Ermittelung eines solchen Fehlbetrages müßte dann ebenfalls gestatten, auszurechnen, wieviel Hydroperoxyd sich an der Anode bilden kann. Es ist deshalb die folgende Untersuchung, anknüpfend an die im I. Teil entwickelten Gleichungen, gemacht worden.

Die Bildung von Sauerstoff erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2.$$

Nach dem ersten Fickschen Gesetz gilt daher, wenn $N_2$ die pro Sekunde und dm²-Anodenfläche abgeschiedene Sauerstoffmenge in Mol bedeutet:

$$N_2 = \frac{D_2}{2}\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0}. \tag{26}$$

Zur Berechnung von $\partial c_2/\partial x$ geht man von der exakten Gleichung (19b) aus. Aus (19b) folgt durch Differentation nach $x$ nach entsprechender Zusammenfassung:

$$\frac{1}{\beta}\frac{\partial c_2}{\partial x} = -\frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}}\left\{\int_{-x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty}\frac{e^{-\xi^2}d\xi}{(2\gamma\sqrt{D_2 t}\,\xi+\gamma x+1)^3}+\int_{x/2\sqrt{D_2 t}}^{\infty}\frac{e^{-\xi^2}d\xi}{(2\gamma\sqrt{D_2 t}\,\xi-\gamma x+1)^3}\right\}+\frac{2\gamma}{(\gamma x+1)^3}.$$

Man erhält hieraus und aus (26) für $x=0$:

$$N_2 = \beta\gamma D_2 - \frac{2\beta\gamma D_2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\xi^2}d\xi}{(1+2\gamma\sqrt{D_2 t}\,\xi)^3}.$$

Daraus folgt bei Verwendung von (9), (10) und (3):

$$N_2 = \frac{1}{4}N_1 - \frac{N_1}{2\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty}\frac{e^{-\xi^2}d\xi}{(1+2\gamma\sqrt{D_2 t}\,\xi)^3}. \tag{27}$$

Für $t=\infty$ verschwindet offenbar das zweite Glied und man erhält den zugehörigen Wert $N_{2\infty}$ zu:

$$N_{2\infty} = \frac{1}{4}N_1, \tag{28}$$

was sich übrigens auch aus der summarischen Reaktionsgleichung: $4\,OH = 2\,H_2O + O_2$, ergibt.

Das sekundliche Sauerstoffdefizit $\Delta N_2$ pro Quadratdezimeter Anodenfläche ergibt sich mithin aus (27) und (28) zu:

$$\Delta N_2 = N_{2\infty} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{(1 + 2\gamma\sqrt{D_2 t} \cdot \xi)^3}. \tag{29}$$

Das Sauerstoffdefizit $\Delta Q$, das sich während der ersten $t$-Sekunden ergibt, ist gegeben durch:

$$\Delta Q = \int_0^t \Delta N_2 \cdot dt. \tag{30}$$

Aus (29) und (30) folgt, wenn man die Integrationsfolgen vertauscht:

$$\Delta Q = N_{2\infty} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\xi^2} \cdot d\xi \cdot \int_0^t \frac{dt}{(1 + 2\gamma\sqrt{D_2 t} \cdot \xi)^3}. \tag{31}$$

Dies ergibt nach der Integration mittels Partialbruchzerlegung:

$$\Delta Q = N_{2\infty} \cdot t \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{(1 + 2\gamma\sqrt{D_2 t} \cdot \xi)^2}.$$

Nach Erreichen der stationären Endkonzentration wird während $t$ Sekunden pro Quadratdezimeter Anodenfläche die Sauerstoffmenge:

$$Q = N_{2\infty} \cdot t \tag{32}$$

entwickelt. Das Verhältnis:

$$\Delta = \frac{\Delta Q}{Q} \tag{33}$$

gibt ein perzentuelles Maß für das Sauerstoffdefizit. Aus (31), (32) und (33) folgt:

$$\Delta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{(1 + 2\gamma\sqrt{D_2 t} \cdot \xi)^2}. \tag{34}$$

Wie man aus (34) ersieht, beträgt zur Zeit $t = 0 \ldots \Delta = 100\,\%$, was auch aus der Überlegung hervorgeht, daß zu Beginn kein Konzentrationsgefälle das Hydroperoxyd gegen die Elektrode vorhanden ist, und demnach auch keine Sauerstoffentwicklung stattfindet.

Setzt man zur Abkürzung:

$$\frac{1}{2\gamma\sqrt{D_2 \cdot t}} = a \tag{35}$$

und integriert man (34) partiell, so erhält man nach einfacher Umformung:

$$\Delta = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}\left(1 - a\sqrt{\pi} + 2a^2 \int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{a+\xi}\right). \tag{36}$$

Zur Berechnung des in (36) vorkommenden bestimmten Integrales setzt man:

$$\int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{a+\xi} = f(a). \tag{37}$$

Aus (37) folgt:

$$f'(a) = -\int_0^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{(a+\xi)^2},$$

woraus man durch partielle Integration bei Beachtung von (37) erhält:

$$f'(a) + 2af(a) = \sqrt{\pi} - \frac{1}{a}. \tag{38}$$

Die nach der Methode der Variation der Konstanten ausgeführte Integration der Differentialgleichung (38) liefert:

$$f(a) = e^{-a^2}\left(\sqrt{\pi}\int_0^a e^{a^2} \cdot da - \int_0^a \frac{(e^{a^2}-1)}{a} \cdot da - \ln a + C\right), \tag{39}$$

wobei $C$ eine noch zu bestimmende Konstante bedeutet.

Die Bestimmung von $C$ bereitet dadurch Schwierigkeiten, daß (37) und (39) an der Stelle $a=0$ singulär werden; man muß also in (37) zunächst jene Glieder, die für $a=0$ singulär werden, abspalten. Man erhält so aus (37) folgende Darstellung für $f(a)$:

$$f(a) = \int_1^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{a+\xi} + \int_0^1 \frac{(e^{-\xi^2}-1)\,d\xi}{a+\xi} + \ln(1+a) - \ln a. \tag{36a}$$

Durch Gleichsetzen der beiden Werte (36a) und (39) erhält man:

$$C = \int_0^a \frac{e^{a^2}-1}{a} \cdot da - \sqrt{\pi}\int_0^a e^{a^2} \cdot da + e^{a^2}\int_1^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{a+\xi} - e^{a^2}\int_0^1 \frac{(1-e^{-\xi^2})\,d\xi}{a+\xi}$$
$$+ \ln(1+a) - \ln a\,(e^{a^2}-1).$$

Setzt man rechts $a=0$ und beachtet, daß $\lim\limits_{a=0} \ln a \cdot (e^{-a^2}-1) = 0$, so erhält man:

$$C = \int_1^\infty \frac{e^{-\xi^2} \cdot d\xi}{\xi} - \int_0^1 \frac{(1-e^{-\xi^2})\,d\xi}{\xi}.$$

Setzt man hierin $\xi = u^2$, so erhält man:

$$2C = \int_1^\infty \frac{e^{-u} \cdot du}{u} - \int_0^1 \frac{(1 - e^{-u})\, du}{u}.$$

Dies liefert: $C = -\,{}^1/_2 \cdot 0{\cdot}5772 = -\,0{\cdot}2886$[1]).

Man erhält somit aus (36), (37) und (39):

$$\Delta = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}\left[1 - a\sqrt{\pi} - 2a^2 e^{-a^2}\left(0{\cdot}2886 + \ln a - \sqrt{\pi}\int_0^a e^{a^2} da + \int_0^a \frac{e^{a^2} - 1}{a}\, da\right)\right]. \tag{40}$$

Zur Berechnung der in (40) vorkommenden Integrale entwickelt man die Integranten nach der MacLaurinschen Reihe und integriert gliedweise, man erhält dann aus (40):

$$\Delta = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}\left[1 - a\sqrt{\pi} - 2a^2 e^{-a^2}\left(0{\cdot}2886 + \ln a - \sqrt{\pi}\sum_0^\infty \frac{a^{2n+1}}{(2n+1)\cdot n!} + \sum_1^\infty \frac{a^{2n}}{2n \cdot n!}\right)\right]. \tag{41}$$

Aus (41) kann man bei Beachtung der Abkürzungen (35) und (10) $\Delta$ als Funktion der Zeit numerisch berechnen. Für $t = 0$ $(a = \infty)$ ist die Tangente vertikal, wie man durch Differentation von (40) nach $t$ leicht erkennt. Die Kurve fällt also zu Beginn sehr steil ab.

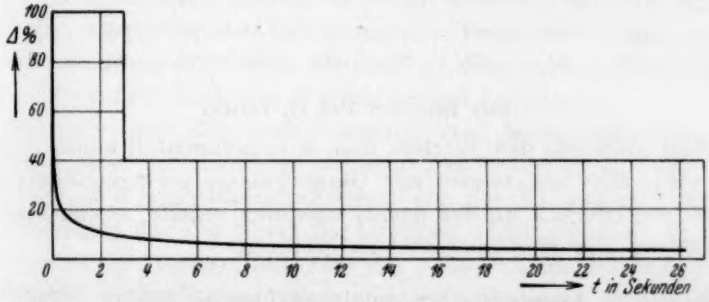



Fig. 3. Die während der Zeit $t$ nach dem Versuchsbeginn eintretende Verminderung der Abscheidung von Sauerstoff an der Anode in Prozenten derjenigen Sauerstoffmenge, die sich mit Erreichen der stationären Endkonzentration (S. 354) in derselben Zeit abscheidet. In der nach unendlich langer Zeit sich einstellenden stationären Endkonzentration wird kein Defizit mehr vorkommen, wenn dafür gesorgt worden ist, daß die Lösung auch mit Sauerstoff gesättigt ist.

[1]) Siehe Funktionentafeln von Jahnke und Emde. 2. Aufl. 1933. S. 79.

Fig. 3 stellt den Verlauf von $\Delta\,\%$ als Funktion der Zeit dar. Wie man sieht, fällt $\Delta\,\%$ in der ersten Zehntelsekunde von 100 % auf 34·8 %, nach 1 Sekunde beträgt das Defizit nurmehr 14·9 %. Nun verzögert sich die Abnahme, jedoch beträgt $\Delta$ nach 26 Sekunden nurmehr 3·5 %, während es nach 6 Minuten bereits unter 1 % gesunken ist.

Ergänzend kann man das Gesagte in einem mehr konkretem Beispiel noch anders ausdrücken. Elektrolysiert man (mit einer bestimmten Stromstärke) eine verdünnte mit Sauerstoff gesättigte Schwefelsäurelösung, so müßte vom Beginn der Elektrolyse nach $t$ Sekunden an der Anode entsprechend dem FARADAY-Äquivalent eine bestimmte Menge $Q$ Sauerstoff gebildet werden und entweichen. Da aber in der Lösung sich etwas Hydroperoxyd bildet, wird die entweichende Sauerstoffmenge um einen gewissen Betrag ($\Delta Q$) kleiner sein müssen. Es ist $\Delta$ gegeben durch die Beziehung:

$$\Delta = \frac{\Delta Q}{Q} \quad \text{oder} \quad \Delta\,\% = \frac{100\,\Delta Q}{Q}.$$

Wenn z. B. nach dem FARADAY-Äquivalent während $t$ Sekunden nach dem aufgewendeten COULOMB $V$ Volumina Sauerstoff sich bilden müßten, so wird in Wirklichkeit nur $V'$ gebildet. Es ist dann

$$\frac{\Delta\,\%}{100} = \frac{V - V'}{V} \quad \text{oder} \quad V' = V\left(1 - \frac{\Delta\,\%}{100}\right).$$

In der Tabelle sind die in der Fig. 3 schon ausgedrückten Werte für $\Delta\,\%$ in Abhängigkeit von der Zeit $t$ etwas genauer angegeben als dies aus der Kurve zu entnehmen ist:

| $t$ (Sek.) | 0 | 0·03 | 0·1 | 0·3 | 1 | 5 | 10 | 20 | 350 | $\infty$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta\,\%$ | 100 | 47 | 35 | 22 | 15 | 7·6 | 5·4 | 3·9 | 1 | 0 |

**Das Ergebnis des II. Teiles.**

Man sieht aus den Werten, daß es experimentell kaum möglich sein wird, aus dem relativ zur Gesamtmenge geringen Sauerstoffdefizit, welches sich an der Anode einstellen müßte, etwas über die Entstehung von Hydroperoxyd zu erfahren.

Institut für Anorganische und Analytische Chemie.
Institut für Allgemeine Mechanik.
Technische Hochschule Wien.

# Über die Atomrefraktion des Schwefels aus anorganischen Verbindungen.

## (Refraktometrische Bestimmungen.)

Von

**G. Spacu** und **E. Popper.**

(Eingegangen am 6. 6. 39.)

Es werden die Refraktionen für verschiedene anorganische Schwefelverbindungen in wässerigen Lösungen gemessen und daraus die folgenden Werte abgeleitet:

| | Bestimmte *MR* | Berechnete *AtR* für *S* |
|---|---|---|
| $SO_4Na_2$ | 14·927 | 1·115 ($S^{VI}$) |
| $SO_3Na_2$ | 13·789 | 2·188 ($S^{IV}$) |
| *SHK* | 16·247 | 9·857 ($S^{II}$) |
| $S_2O_3Na_2$ | 17·514 | 4·106 $\left(S\begin{matrix}^{(S)}\\ _{(Na)}\end{matrix}\right)$ |
| $S_4O_6Na_2$ | 41·588 | 10·56 $\left(S\begin{matrix}^{(S)}\\ _{(S)}\end{matrix}\right)$ |

Trotz aller Unsicherheit der Wirkung des Lösungszustandes, besonders bei den wässerigen verdünnten Lösungen, berechnete man immer die äquivalente Refraktion vieler Elemente, aus den Refraktionen der entsprechenden Salzlösungen[1]). Wenn man Lösungen von bestimmten Konzentrationen benutzt, so kann man die Molekularrefraktion einfach nach der Mischungsregel berechnen.

Brühl[2]) war der erste, welcher die Atomrefraktionen der Elemente unter verschiedenen strukturellen Bedingungen bestimmte. Er schloß, daß die Atomrefraktionen von der Valenzkraft, der Art der Bindungen und der Natur der Gruppen, abhängig sind. Nasini[3]) untersuchte die Atomrefraktionen des Schwefels für folgende Fälle: 1. Schwefel gebunden an zwei einwertige Radikale, wie z. B. in Merkaptanen und organischen Sulfiden. 2. Gebunden mit beiden Affinitäten an ein Kohlenstoffatom und 3. bei anorganischer Ver-

[1]) Gladstone, Proc. Roy. Soc. **1868**, 439. Le Blanc, Z. physik. Chem. **4** (1884) 553. [2]) Brühl, Ber. dtsch. chem. Ges. **24** (1891) 3393. [3]) Nasini, Ber. dtsch. chem. Ges. **15** (1882) 2878. Gazz. chim. Ital. **13** (1883) 296; **20** (1890) 367. Price und Twiss, J. chem. Soc. London **101** (1912) 1263.

bindungen mit vier- und sechswertigem Schwefel, also mehrwertig und nicht mehr an Kohlenstoff gebunden.

In der vorliegenden Arbeit verfolgten wir die Atomrefraktion des Schwefels für verschiedene Wertigkeitsstufen bei anorganischen Verbindungen, und zwar auch bei solchen, wo ein Schwefelatom an ein anderes gekettet ist. Die Bestimmungen sind auf rekristallisierte Substanzen Merck p. a., wie auch mit von uns synthetisierten, ausgeführt worden. Verwendet wurde dazu ein PULFRICH-Refraktometer, Neukonstruktion, bei der Temperatur von 22° und für die Wellenlänge $D$ des Natriums.

1. Um die Atomrefraktion von sechswertigem Schwefel zu berechnen, bestimmten wir die Molekularrefraktion des Natriumsulfates.

Tabelle 1.

| $\lambda$ | $Cg\%$ | $N^{22°}$ | $D_4^{22°}$ | $R_{sp}$ | $MR$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $D$ | 13·389 | 1·352379 | 1·1233 | 0·10507 | 14·927[1]) |
| $He$ | 13·389 | 1·352103 | 1·1233 | 0·10510 | 14·931 |

$Cg\%$ ist die Konzentration in 100 g Lösung, $N^{22°}$ der Brechungsindex, $D_4^{22°}$ die nach KOHLRAUSCH auf Luftleere reduzierte Dichte, $R_{sp}$ die spezifische Refraktion und $MR$ die Molekularrefraktion.

Daraus ergibt sich für die Atomrefraktion des sechswertigen Schwefels der Wert 1·115 bei Benutzung der folgenden Atomrefraktionen.

| $O^-$ | $O^=$ | $Na$ | $K$ |
|---|---|---|---|
| 1·525 | 2·211 | 3·17[2]) | 5·295[2]) |

2. Um die Atomrefraktion des vierwertigen Schwefels zu erhalten, bestimmten wir die Molekularrefraktion des sulfatfreien Natriumsulfits (von uns speziell darauf geprüft). Die Konzentration dieser Lösung wurde volumetrisch mit Jod und Kaliumjodid, mit einer Genauigkeit von $0·6‰$ bestimmt. Damit die Lösung keine Oxydation an der Luft erleidet, erzeugten wir diese in einem Stickstoffmedium, in welchem wir auch alle Bestimmungen ausführten. Der Wert der von uns erhaltenen Molekularrefraktion ist auch in diesem Falle, wie für alle anderen von uns bestimmten, ein Mittelwert aus einigen Bestimmungen für verschiedene Konzentrationen.

[1]) DIXON und TAYLOR (J. chem. Soc. London **97** (1910) 937) fanden 14·92.
[2]) Von uns bestimmt.

Tabelle 2.

| $\lambda$ | $Cg\%$ | $N^{22°}$ | $D_4^{22°}$ | $R_{sp}$ | $MR$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $D$ | 8·580 | 1·352714 | 1·0946 | 0·10935 | 13·798 |
| $D$ | 6·637 | 1·348643 | 1·0730 | 0·10919 | 13·778 |
| $D$ | 8·202 | 1·352233 | 1·0912 | 0·10930 | 13·791 |

Der gefundene Mittelwert der Molekularrefraktion für Natriumsulfit ist also 13·789 und die entsprechende berechnete Atomrefraktion für $S^{IV}$ ist 2·188.

3. Für den zweiwertigen Schwefel berechneten wir die entsprechende Atomrefraktion aus der von uns bestimmten Molekularrefraktion des Kaliumsulfhydrats. Wir stellten das Kaliumsulfhydrat nach der Methode von Bloxam[1]) dar, durch Einwirkung von $H_2S$ auf metallisches Kalium unter absolutem Äther. Der benutzte $H_2S$ war zuerst über $CaCl_2$ und nachher in einem 30 bis 40 cm langen Rohr mit je 5 g elementarem Jod bei Intervallen von 5 bis 6 cm (um das eventuelle Arsen zurückzuhalten) gereinigt und getrocknet worden. Die Kaliumsulfhydratlösung wurde soweit wie möglich gegen Luftwirkung geschützt. Die für diese Lösungen ausgeführten Dichtebestimmungen führten zu Werten, die sehr gut mit den von O. Bock[2]) bei 18° C bestimmten vergleichbar sind.

Tabelle 3.

| | $\lambda$ | $Cg\%$ | $N^{22°}$ | $D_4^{22°}$ | $R_{sp}$ | $MR$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Erste Darstellung | $D$ | 4·365 | 1·341974 | 1·01775 | 0·2237 | 16·146 |
| Zweite Darstellung | $D$ | 8·108 | 1·350233 | 1·03552 | 0·2265 | 16·348 |

Die von uns gefundene Molekularrefraktion für $KSH$ ist also 16·247, woraus die Atomrefraktion des zweiwertigen Schwefels, gebunden mit zwei verschiedenen einwertigen Elementen, zu 9·852 berechnet wird.

4. Um die Atomrefraktion des Schwefels, welcher an ein anderes Schwefelatom gebunden ist, feststellen zu können, bestimmten wir die Molekularrefraktion des Natriumthiosulfates, in dem wie bekannt, ein Schwefelatom durch eine Valenz an ein anderes Schwefelatom gebunden ist und mit der zweiten an ein einwertiges Element

[1]) Bloxam, Z. anorg. allg. Chem. **60** (1908) 117. J. chem. Soc. London **77** (1900) 754. [2]) O. Bock, Wied. Ann. **30** (1887) 634.

(*Na*). Unsere experimentell bestimmten Werte zeigten, daß die Atomrefraktion des so gebundenen Schwefels sehr verschieden ist von dem entsprechenden berechneten Atomrefraktionswert eines zweiwertigen Schwefelatoms im *KSH*.

Tabelle 4.

| $\lambda$ | $Cg$ % | $N^{22°}$ | $D_4^{22°}$ | $R_{sp}$ | $MR$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *D* | 25·255 | 1·40274 | 1·28905 | 0·13868 | 17·484 |
| *D* | 25·761 | 1·40399 | 1·29383 | 0·13917 | 17·545 |

Die Molekularrefraktion des Thiosulfates ist also 17·514. Aus dieser berechnet man die Atomrefraktion des zweiwertigen Schwefels zu 4·106. Es ist zu bemerken, wie auch zu erwarten war, daß die Atomrefraktion des Schwefels sehr beeinflußt wird, falls dieser durch eine Valenz an ein sechswertiges Schwefelatom gebunden ist. Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn das zweiwertige Schwefelatom durch seine beiden Valenzen an je ein sechswertiges Schwefelatom gebunden ist. Zu diesen Schlußfolgerungen führen die Untersuchungen bei den Polythionaten.

5. Wir führten Bestimmungen von Molekularrefraktionen auf Lösungen von Natriumtetrathionat bei verschiedenen Konzentrationen aus. Das benutzte Tetrathionat ist von uns nach der Methode von KLOBUKOV[1]), modifiziert von SANDER[2]), aus Natriumthiosulfat und Jod synthetisiert worden. Die Analysen des so erhaltenen Natriumtetrationats führten zu folgenden, für $S_4O_6Na_2 \cdot 2H_2O$ berechneten Daten:

| % | Ber. | Gefunden |
|---|---|---|
| *S* | 41·83 | 41·68 |
| *Na* | 15·03 | 15·27 |
| $H_2O$ | 11·77 | 11·85 |

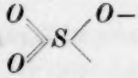
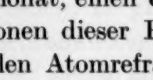
Die von uns für Natriumtetrathionat [$S_4O_6Na_2$] bestimmte Molekularrefraktion ist 41·588, aus welcher man die Atomrefration für ein zweiwertiges Schwefelatom zu 10·56 berechnet.

Wie zu ersehen ist, ist dieser Wert des zweiwertigen Schwefels etwas verschieden von dem aus *KSH* berechneten Wert (9·85) und liegt etwas näher an dem aus $N \equiv C-S-K$ berechneten

[1]) KLOBUKOV, Ber. dtsch. chem. Ges. **18** (1885) 1871. [2]) SANDER, Z. anorg. allg. Chem. **28** (1915) 273.

Tabelle 5.

| $\lambda$ | $Cg$ % | $N^{22°}$ | $D_4^{22°}$ | $R_{sp}$ | $MR$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $D$ | 13·50 | 1·354441 | 1·09240 | 0·15403 | 41·631 |
| $D$ | 7·88 | 1·345190 | 1·05129 | 0·15376 | 41·558 |
| $D$ | 10·43 | 1·349374 | 1·06983 | 0·15382 | 41·577 |

(10·03). Er ist aber sehr gut vergleichbar mit dem Wert der Atomrefraktion des Schwefels, berechnet aus $S{=}C{=}N{-}K$ (10·67)[1]. Die Molekularrefraktionen der Kaliumpolythionate sind von HERTLEIN[2]) bestimmt worden. Dieser erhielt für $K_2S_4O_6$ die Molekularrefraktion 46·68. Aus der von uns bestimmten Molekularrefraktion für Natriumsulfat berechnet man die Refraktion des Radikals  zu 7·064, durch Benutzung der oben erwähnten Atomrefraktionswerte. Aus der Molekularrefraktion des Natriumtetrathionates berechneten wir für die Atomrefraktion des $S^{II}$: 10·56 und aus der von HERTLEIN für Kaliumtetrathionat bestimmten 10·68. HERTLEIN aber findet aus den an Kaliumpolythionaten ausgeführte Bestimmungen, von Di- bis Pentathionat, einen Unterschied zwischen den Werten der Molekularrefraktionen dieser Polythionate von 8·40 bis 9·03, welcher Unterschied den Atomrefraktionen des Schwefels entsprechen würde. Es ist daraus zu schließen, daß der Wert der Molekularrefraktion des Radikals  (7·064) auch eine Änderung erleiden muß, falls derselbe an ein zweiwertiges Schwefelatom wie in den Polythionaten gebunden ist und nicht an ein einwertiges Element, wie im Natriumsulfat.

Die von uns bestimmten experimentellen Daten sind kurz folgende:

| | Bestimmte $MR$ | Berechnete $AtR$ für $S$ |
|---|---|---|
| $SO_4Na_2$ | 14·927 | 1·115 ($S^{VI}$) |
| $SO_3Na_2$ | 13·789 | 2·188 ($S^{IV}$) |
| $SHK$ | 16·247 | 9·857 ($S^{II}$) |
| $S_2O_3Na_2$ | 17·514 | 4·106 ($S^{II}$) |
| $S_4O_6Na_2$ | 41·588 | 10·56 ($S^{II}$) |

[1]) Z. physik. Chem. (A) 182 (1938) 389. [2]) HERTLEIN, Z. physik. Chem. 19 (1896) 306.

Diese Ergebnisse bestätigen nochmals die Tatsache, daß die Atomrefraktion eines Elementes von seiner Wertigkeit und Bindungsart abhängt. Ebenfalls ist, was die Atomrefraktion anbelangt, eine gegenseitige Beeinflussung zu ersehen, falls zwei Schwefelatome miteinander gebunden sind. Alle oben angegebenen Werte für die Atomrefraktionen des Schwefels sind aus den Molekularrefraktionen der erwähnten anorganischen Salze berechnet worden.

Bei dieser Untersuchung konnten wir auch feststellen, daß die aus Salzen berechneten Atomrefraktionen des Schwefels verschieden sind von den aus den entsprechenden Säuren berechneten. Diese Beobachtung wurde schon von HANTZSCH[1]) für andere Fälle gemacht.

[1]) HANTZSCH, Z. physik. Chem. **134** (1928) 413.

Cluj (Rumänien), Anorganisch und analytisch-chemisches Laboratorium der Universität.

# Über die vollständigen Zustandsbilder in bezug auf Druck, Temperatur, Mischungsverhältnis von binären Systemen mit Dampfdruckmaxima der flüssigen Gemische. III.

Von

**Ernst Jänecke.**

(Eingegangen am 12. 6. 39.)

Die Kritik an der Auffassung von Herrn R. VOGEL über Systeme von der in der Überschrift gegebenen Art wurde aufrecht erhalten. Wirkliche Ausnahmen der Phasenregel gibt es nicht, dagegen ist ihre Erfüllung noch nicht hinreichend für das wirkliche Vorkommen von Gleichgewichten. Hierfür werden verschiedene Beispiele angeführt.

In einem kürzlich erschienenen Aufsatz[1]) verteidigt Herr R. VOGEL seine Ansicht über die in der Überschrift angegebenen Systeme, indem er glaubt, sie als Sonderfälle meiner in den beiden früheren Abhandlungen gegebenen allgemeinen Darstellung auffassen zu dürfen. Es ist aber wirklich auch nicht möglich, dieser neuen Auffassung VOGELS zuzustimmen, und ich muß meine früheren Einwände[2]) aufrecht erhalten. Die Darstellungen von Herrn VOGEL in seinem Buche und dieser Zeitschrift führen zu wirklichen Ausnahmen der Gültigkeit der Phasenregel. Wie wäre es aber denkbar, daß meine Ableitungen, die sich auf die allgemeine Gültigkeit der Phasenregel aufbauen, zu Sonderfällen führen könnten, bei denen diese Grundlage dann nicht mehr gälte?

Weil die Annahmen VOGELS zur Ungültigkeit der Phasenregel führen, sind sie nicht richtig und können auch keine Sonderfälle meiner Darstellungen sein, für die die Phasenregel in vollem Umfang gilt. Für die Auffassung, daß bei binären Gemischen die Zusammensetzung des Flüssigen mit der des sich entwickelnden Dampfes identisch sein könne, oder nach VOGELS ersten Angaben sogar müsse, liegt gar keine Veranlassung vor. Noch weniger im zweiten Fall, wo

[1]) R. VOGEL, Z. physik. Chem. (A) **183** (1938) 340. [2]) Z. physik. Chem. (A) **182**, Fußnoten S. 179 und 415.

nach Herrn Vogel in bezug auf ihr Mischungsverhältnis gleichzeitig Flüssigkeit und Dampf und Mischkristall identisch werden sollen. Das ist wirklich zu viel des Guten. Es ließe sich dieses natürlich noch weiter ausführen, was aber lediglich zur Wiederholung meiner beiden, so kurz wie möglich gefaßten Abhandlungen führen würde. Sehr erfreulich wäre es, wozu mir leider augenblicklich die Möglichkeit fehlt, wenn einmal Messungen über die angegebenen Systeme, für die einige mögliche Beispiele von mir vermerkt wurden, durchgeführt würden.

Herrn Vogels Annahmen sind auch etwas ganz anderes als die Temperaturmaxima oder -minima von Dampfdruckkurven für variable Drucke, die von ihm und anderen auch als Einschränkungen der Phasenregel angesehen werden. Im Gegenteil führt gerade hier diese Regel logisch zu solchen Gemischen, wenn man das Verhalten von beiden Seiten her verfolgt. Steigt z. B. im Fall eines Temperaturmaximums auf Zusatz des einen Stoffes zum anderen und umgekehrt die Temperatur bei irgendeinem gewählten Druck, so folgt ganz von selbst, da sich die darstellenden Kurven für flüssig und dampfförmig in sich schließen müssen, daß es ein flüssiges Gemisch maximaler Temperatur geben muß, das mit Dampf gleicher Zusammensetzung im Gleichgewicht ist. Wenn jetzt zwei verschiedene Phasen, flüssig und dampfförmig, nicht mehr bei variabler, sondern bei konstanter Temperatur in einem Zweistoffsystem im Gleichgewichte bei verschiedenen Dampfdrucken vorkommen, so kann dieses doch nicht als Ausnahme der Phasenregel aufgefaßt werden. Es handelt sich bei diesem Gleichgewichte nicht um eine Ausnahme oder Einschränkung der Phasenregel, sondern um einen aus ihr folgenden Grenzfall. Wirkliche Ausnahmen von der Phasenregel kommen nicht vor. Wo solche Ausnahmen behauptet werden, sind sie tatsächlich nur scheinbar, wie in dem oben erörterten Beispiel, oder es handelt sich, wie eben, um eigens konstruierte nicht vorkommende Fälle.

Ist nun also die Erfüllung der Phasenregel eine notwendige Bedingung für heterogene Gleichgewichte, so ist sie umgekehrt doch in besonderen Fällen nicht hinreichend und zwingend für das wirkliche Vorkommen eines solchen Gleichgewichtes. Es lassen sich Fälle angeben, die mit der Phasenregel in Einklang sein würden und die doch nicht vorkommen. Das bekannteste Beispiel dieser Art, das sich trotzdem noch in verschiedenen Büchern der physikalischen Chemie findet, ist das des Schmelzpunktmaximums vollständig iso-

morpher Körper. Die Unmöglichkeit wurde schon vor Jahrzehnten von VAN LAAR bewiesen, auch von mir wurde mehrfach auf dieses System, das man früher allgemein für möglich hielt, hingewiesen[1]), trotzdem lebt es immer noch weiter in der Literatur[2]). Das Verhalten von Carvoxim[3]) oder das neuerdings gefundene von Malonsäuremonobornylester[4]), bei denen eine racemische Verbindung isomorph mit ihren Antimeren kristallisiert und einen höheren Schmelzpunkt hat wie diese, hat mit dem Fall eines maximalen Schmelzpunktes ohne Verbindung nichts zu tun. Die Eigentümlichkeit solcher racemischen Verbindungen wird gewiß noch an anderen organischen Körpern festgestellt werden.

Ein zweites Beispiel für nicht vorkommende Gleichgewichte, die an sich nicht mit der Phasenregel im Widerspruch wären, ist die auf- und niederlaufende Dampfdruckkurve binärer Flüssigkeiten, die NERNST in seinem Buche als denkbar diskutiert[5]), wobei er erklärlicherweise hinzufügen muß, daß dieser Fall bisher nicht realisiert worden ist. In den ausführlichen Untersuchungen von VAN DER WAALS über die Gleichgewichte flüssig—dampfförmig bei binären Gemischen findet sich dieser Fall nicht[6]).

Auf ein weiteres besonders beachtenswertes Beispiel für ein Phasengleichgewicht, das nicht vorkommt, ohne daß es mit der Phasenregel in Widerspruch sein würde, habe ich kürzlich[7]) hingewiesen. Es handelt sich um die Unmöglichkeit von Eutektika mit mehr als vier Bestandteilen. Nach der Phasenregel könnten mit einer eutektischen Schmelze (und Dampf) nicht nur, wie bekannt, zwei, drei und vier feste Phasen bei Zweistoff-, Dreistoff- und Vierstoffsystemen vorkommen, sondern auch fünf bei Fünfstoffsystemen, sechs bei Sechsstoffsystemen usw. Wenn dann dem System bei der Gleichgewichtstemperatur die im Gleichgewicht vorhandene Schmelze

---

[1]) Fortschr. d. Mineral. **17** (1933) 74. Chemische Ingenieur-Technik, Bd. I. 1935. S. 214. Handbuch d. Legierungen 1937. S. 20. [2]) TAYLOR, Phys. Chem., Bd. I. 1925. Fig. 23, S. 427, Kurve III. TRAUTZ, Lehrbuch d. Chemie, Bd. II. 1922. S. 461, Fig. 327. FINDLAY, Phasenlehre, Bd. II, deutsche Aufl. 1925. S. 119, Fig. 51. TAMMANN, Heterogene Gleichgewichte. 1924. S. 143, Fig. 110. [3]) ASTRIANI, Z. physik. Chem. **33** (1900) 469. [4]) ABBOT, MACKENZIE und ROSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 16. [5]) W. NERNST, Theoretische Chemie. 7. Aufl. 1913. Fig. 11, Kurve IIIb. [6]) Vgl. z. B. VAN DER WAALS und KOHNSTAMM, Thermodynamik, Tl. 2. 1912. S. 192, Fig. 23. [7]) JÄNECKE, Handbuch aller Legierungen. Spamer 1937. S. 485. Z. Metallkde. **29** (1937) 367.

entnommen und dann durch Wärmeentziehung bei zunächst konstanter Temperatur zum Erstarren gebracht würde, so sollten sich Eutektika mit fünf, sechs usw. festen Phasen bilden können. Derartige Eutektika kommen nun, wie von mir ausführlich erörtert wurde, nicht vor. Man kann sagen: mehr als vier Gefügebestandteile haben nebeneinander keinen Platz, um sich gleichzeitig auszuscheiden und das „gute Gefüge" eines „Eutektikums" zu bilden. Es wurde in diesem Fall an den angeführten Stellen auch darauf hingewiesen, daß sich in der Natur in den aus dem Schmelzfluß erstarrten Gesteinen höchstens quaternäre Eutektika finden, was fast als Beweis für die Richtigkeit der gemachten Behauptung gelten kann.

Heidelberg, Physikalisch-chemisches Universitäts-Laboratorium, Voßstr. 3.

# Photosensibilisierung durch feste Stoffe: Titandioxyd.

## Photosensibilisierte Oxydation von Ammoniak in wässeriger Lösung. Teil I.

Von

**G. Gopala Rao.**

(Eingegangen am 5. 5. 39.)

Die photochemische Oxydation einer lufthaltigen wässerigen Ammoniaklösung, die im Ultraviolett erfolgt und zu Nitrit führt, wird durch Titandioxyd stark beschleunigt und auch für violettes, blaues und grünes Licht sensibilisiert. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeit entspricht dabei einer LANGMUIRschen Adsorptionsisotherme. Deswegen und da weder Titandioxyd noch Ammoniak in diesen Spektralgebieten absorbieren, wird angenommen, daß die Adsorptionsschicht der Sitz von Absorption und Reaktion ist.

### Einleitung.

Die photochemische Sensibilisierung durch feste Stoffe ist von großem theoretischen und praktischen Interesse. A. EIBNER[1]) untersuchte die Entfärbung verschiedener Farbstoffe durch Licht bei Gegenwart von Zinkoxyd. WINTHER[2]) beobachtete die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, wenn Wasser bei Gegenwart von Zinkoxyd in Glasgefäßen belichtet wurde. E. BAUR und Mitarbeiter[3]) studierten den Zerfall von Silbernitrat in wässeriger Lösung im Sonnenlicht bei Gegenwart von Zinkoxyd. C. RENZ[4]) beobachtete, daß Titandioxyd merklich lichtempfindlich wird in Gegenwart gewisser organischer Flüssigkeiten und reduzierender Lösungen, besonders Glycerin. GOPALA RAO und DHAR[5]) und GOPALA RAO[6]) fanden, daß die Oxydation von Ammoniak zu Nitrit in wässeriger Lösung im Sonnenlicht erheblich sensibilisiert wird durch Zinkoxyd und Titandioxyd und schwächer auch durch Tonerde. GOPALA RAO und DHAR[7]) beobachteten, daß die oxydative Abspaltung der Aminogruppe aus ver-

[1]) EIBNER, Chem.-Ztg. **1911**, 755, 774, 786. [2]) WINTHER, Z. wiss. Photogr. **21** (1921) 141, 168, 175. [3]) BAUR, Helv. chim. Acta **1** (1918) 186; **10** (1927) 901. [4]) RENZ, Helv. chim. Acta **4** (1921) 961. [5]) GOPALA RAO und DHAR, Soil Sci. **31** (1931) 379. [6]) GOPALA RAO, Soil Sci. **38** (1934) 143. [7]) GOPALA RAO und DHAR, J. Ind. chem. Soc. **11** (1934) 617.

schiedenen Aminosäuren im Sonnenlicht deutlich beschleunigt wird durch die gleichen Sensibilisatoren. Gopala Rao und Murty[1]) zeigten, daß Ferrioxyd die Überführung von Kaliumnitrat in Nitrit im Sonnenlicht sensibilisiert.

Weiter konnten Gopala Rao und Varadanam[2]) dartun, daß Ferrioxyd auch ein guter Katalysator ist für die oxydative Entaminierung von Aminosäuren im Sonnenlicht, und dieselben Forscher[3]) beobachteten schließlich, daß Zinndioxyd sowohl die Oxydation von Ammoniak im Sonnenlicht wie die Photolyse von Nitrat zu Nitrit sensibilisiert.

Dabei ist diese Photosensibilisierung durch feste Körper von großer praktischer Bedeutung. Die mit Titandioxyd und Zinkoxyd erhaltenen Ergebnisse sollten sich wertvoll erweisen für die Herstellung von Anstrichfarben. Wenn diese Titandioxyd enthalten, so bleichen sie aus, und diese Erscheinung ist besprochen worden von Kiedel[4]), Wagner[5]), Brocker[6]) u. a. Die Bedeutung der photosensibilisierten Oxydation von Ammoniak und der oxydativen Abspaltung der Aminogruppe aus den Aminosäuren für die Chemie des Ackerbodens ist von Gopala Rao und Dhar (loc. cit.) betont worden.

Trotz der großen Zahl dieser Arbeiten ist die theoretische Seite der Erscheinung, der Mechanismus der Sensibilisation, wenig geklärt. Wir haben daher eine Untersuchung in Angriff genommen mit dem Ziel, diesen Mechanismus zu erforschen. Dazu wurde eine einfache Umsetzung gewählt, die Oxydation des Ammoniaks in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Titandioxyd und anderen Photosensibilisatoren. Sie hat den Vorzug, daß sie analytisch leicht zu verfolgen ist.

Für die Versuche diente als Quelle ultravioletten Lichts eine Quarz-Quecksilberlampe von Heraeus, die mit 110 Volt und 3·5 A betrieben wurde. Das Licht wurde mit einer Quarzlinse gesammelt und parallel gemacht und durchsetzte in dieser Form das Reaktionsgefäß, einen Quarzzylinder von 4 cm Durchmesser mit planen Stirn-

---

[1]) Gopala Rao und Murty, Proc. Nat. Inst. Sci. India **3** (1937) 133. [2]) Gopala Rao und Varadanam, Nature **142** (1938) 618. [3]) Gopala Rao und Varadanam, Current Sci. **7** (1938) 231. [4]) Kiedel, Farben-Ztg. **34** (1929) 1242. [5]) Wagner, Farben-Ztg. **34** (1929) 1243; **35** (1929) 257. [6]) Brocker, Official Digest of Fed. of Paint a. varnish Prod. Club **153** (1936) 59.

wänden. Dieser hatte ein Volum von 40 ml und war mit einem eingeschliffenen Stopfen versehen. Sonstige Einzelheiten waren die bei photochemischen Arbeiten üblichen.

### Oxydation der wässerigen Ammoniaklösungen im gesamten ultravioletten Licht.

Die Zelle wurde mit 40 ml einer $^1/_5$ norm. Ammoniaklösung beschickt und mit dem vollen Licht der Lampe bestrahlt. 5 ml wurden von Zeit zu Zeit entnommen und in ihnen das gebildete Nitrit nach GRIESS-ILOSVAY mit einem Colorimeter nach HELLIGE-DUBOSQ bestimmt. Die folgende Tabelle 1 zeigt, daß das Nitrit proportional der Belichtungszeit zunimmt:

Tabelle 1.

| Zeit: | 10 | 20 | 30 | 40 | Stunden |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitritstickstoff je l: | 0·2340 | 0·4660 | 0·7000 | 0·9321 | mg |

Tabelle 2 zeigt den Einfluß einer Änderung der Ammoniakkonzentration, wobei die Belichtung stets 15 Stunden dauerte.

Tabelle 2.

| Ammoniakkonzentration | 0·2000 | 0·1000 | 0·0500 | 0·0250 | 0·06625 n. |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitritstickstoff je l: | 0·3500 | 0·3480 | 0·3433 | 0·3360 | 0·3200 mg. |

Danach ist die Reaktion der nullten Ordnung; eine Zunahme der Ammoniakkonzentration auf das 32fache läßt den Umsatz nur um weniger als 10% zunehmen. Im Zusammenhang damit sei erwähnt, daß auch die Zersetzung des gasförmigen Ammoniaks nach der nullten Ordnung verläuft[1]).

Mit Hilfe von Lichtfiltern wurde festgestellt, daß die Oxydation der wässerigen Ammoniaklösungen im monochromatischen Licht bei 3000 Å statthat, dagegen nicht bei 4050 Å. Zur Erzeugung des monochromatischen Lichtes von 3000 Å diente ein von H. J. BÄCKSTRÖM empfohlenes Filter: 3 cm einer Lösung von 1·75 molarem Nickelsulfat und 0·5 molarem Kobaltsulfat.

Zum Durchlaß von 4050 Å dienten 3 cm 0·02 norm. Jod in Tetrachlorkohlenstoff + $^1/_2$ cm einer 0·1 proz. Lösung von salzsaurem Chinin.

---

[1]) REGENER, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1904**, 1228. WARBURG, Sitzgsber. preuß. Akad. Wiss., Physik.-math. Kl. **1911**, 746. KUHN, C. R. Acad. Sci. Paris **177** (1923) 956.

### Durch Titandioxyd sensibilisierte Oxydation der wässerigen Ammoniaklösungen.

Wir fanden, daß Titandioxyd die Oxydation erheblich beschleunigte. Das verwendete Oxyd war Mercks reines Titandioxyd. Die meisten Proben gaben beim Schütteln mit wässeriger Ammoniaklösung in dieser ohne weiteres die GRIESS-ILOSVAY-Reaktion für Nitrit. Daher wurde das Oxyd zunächst bei 700° bis 800° C geglüht, dann mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, abfiltriert, mit warmem Wasser gewaschen und nun nochmals bei 700° bis 800° geglüht. Schließlich wurde es fein gepulvert und zu den Versuchen verwandt.

Wenn dies fein gepulverte Oxyd mit wässerigem Ammoniak geschüttelt wird, so geht es in eine mehr oder weniger kolloide Suspension über, mit negativ geladenen Teilchen, die durch Kationen ausgeflockt werden können, und zwar leichter durch zwei- als durch einwertige.

0·2 g des Oxyds wurden den 40 ml der Ammoniaklösung im Belichtungsgefäß zugesetzt und energisch geschüttelt. Nach der Bestrahlung mit dem Gesamtlicht der Lampe wurde nach geeigneter Zeit das Oxyd durch Zusatz einer kleinen Menge reinen festen Bariumchlorids ausgeflockt und der Nitritgehalt in der klaren Lösung in der beschriebenen Weise colorimetrisch ermittelt.

Tabelle 3.

| Zeit: | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 Stunden |
|---|---|---|---|---|---|
| Nitritstickstoff je l: | 5·31 | 10·60 | 15·86 | 21·12 | 26·36 mg. |

Daraus ergibt sich, daß die Geschwindigkeit der Ammoniakoxydation durch den Zusatz von Titandioxyd auf das 100- bis 120fache zugenommen hat. Aber auch hier steigt die Nitritmenge genau proportional der Zeit.

Die folgende Tabelle zeigt den Einfluß einer Veränderung der Ammoniakkonzentration — die Belichtungszeit betrug stets 2 Stunden.

Tabelle 4.

| $[NH_3]$ | 0·2000 | 0·1000 | 0·0500 | 0·0250 | 0·0050 | 0·0025 | 0·00125 n |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N$ in $NO_2'$ | 5·31 | 5·027 | 4·312 | 3·523 | 2·312 | 1·201 | 0·604 mg. |

Den Einfluß der verschiedenen Wellenlängen zeigt die folgende Zusammenstellung:

Tabelle 5.

| Filter | Durchgelassene Strahlung | Nitritstickstoff je l in 10 Stunden |
|---|---|---|
| Bäckströms Kobalt + Nickelsulfalt-Filter (siehe S. 379) | 3000 Å | 4·165 mg |
| Jod in $CCl_4$ + Chininhydrochlorid (siehe S. 379) | 4050 Å | 1·450 mg |
| Zeiss Quecksilbermonochromat-Filter C, Blau | 46% von 4359 Å + 0·8% von 4046 Å | 0·2476 mg |
| Zeiss Quecksilbermonochromat-Filter B, Grün | 80% von 5461 Å + 0·1% von 4046 Å | 0·2460 mg |
| Wallace Mand S.-Filter Nr. 8 + 3, Blau | 4450—5000 Å | 0·2615 mg |

Diese Beobachtungen zeigen, daß bei Gegenwart von Titandioxyd die Oxydation der wässerigen Ammoniaklösungen auch im sichtbaren Licht statthat, während sie ohne den Sensibilisator schon bei 4050 Å ausbleibt.

**Besprechung der Ergebnisse.**

Es scheint, daß in Gegenwart von Luft und bei Belichtung die durch Titandioxyd sensibilisierte Oxydation des Ammoniaks nach folgendem Schema verläuft:

1. $TiO_2 + h\nu \rightarrow TiO_2^*$ (angeregt),
2. $3\,TiO_2^* + NH_3 \rightarrow HNO_2 + H_2O + 3\,TiO$,
3. $6\,TiO + 3\,O_2 = 6\,TiO_2$ (schnelle Dunkelreaktion).

1 Molekel Titandioxyd wird aktiviert durch Absorption eines Lichtquants. Das aktivierte Titandioxyd oxydiert das Ammoniak zu salpetriger Säure nach Gleichung (2), wobei es zu Titanoxyd reduziert wird. Das Titanoxyd unterliegt einer schnellen Oxydation durch den gelösten Sauerstoff. Diese Vorstellung wird gestützt durch die Beobachtung, daß Ammoniak in einer Ammoncarbonatlösung von Titandioxyd oxydiert wird, wenn es in einem durch gründliches Auspumpen von Luft befreiten Gefäß dem Sonnenlicht ausgesetzt wird[1]).

[1]) Anmerkung des Übersetzers: Eine Verbesserung dieses Schemas wurde gewonnen durch Zerlegung der Gleichung (2) in:

2a. $TiO_2^* + NH_3 = TiO + NH_2OH$,
2b. $NH_2OH + O_2 = HNO_2 + H_2O$.

Das entspräche der Forderung, daß nur eine angeregte Molekel reagiert, und stände in Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen bei der katalytischen Ammoniakoxydation. *Bodenstein.*

In Gegenwart einer konstanten Menge Titandioxyd und bei konstanter Lichtintensität ist die Zahl der aktivierten $TiO_2$-Molekeln zweifellos konstant. Daher hängt die Geschwindigkeit der Reaktion und ihre Ordnung nur ab von der aktiven Masse oder der Konzentration der Ammoniakmolekeln auf der Oberfläche des Titanoxyds. Diese aktive Masse entspricht nicht einfach der Konzentration in der homogenen Lösungsphase, vielmehr ist die Menge der adsorbierten Substanz, welche allein reaktionsfähig ist, die wahre aktive Masse.

Diese können wir durch die LANGMUIRsche Adsorptionsisotherme darstellen:

$$x = \frac{k_4 c}{1 + k_3 c},$$

wo $x$ die Menge der adsorbierten Substanz, $c$ die Konzentration in der Lösung und $k_4$ und $k_3$ Konstanten sind.

Wenn hierin $c$ groß ist, so daß 1 daneben verschwindet, ist $x = k_4/k_3$, also konstant und unabhängig von $c$; wird $c$ dagegen sehr klein, so verschwindet $k_3 c$ neben 1 und es wird $x = k_4 c$, also der Konzentration proportional.

Das entspricht nun vollkommen dem Gang der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung. Bei großer Konzentration, d. h. bei starker Adsorption ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration und praktisch konstant. Wie Tabelle 4 zeigt, nimmt bei einer Konzentrationszunahme von 0·025 bis 0·2 norm., d. h. von 1 auf 8, die Geschwindigkeit nur um 50% zu, statt um 800%, wie es einer Reaktion der ersten Ordnung entsprechen würde. Für diese größeren Konzentrationen haben wir also nahezu nullte Ordnung.

Bei den kleinen Konzentrationen dagegen haben wir fast ganz strenge Proportionalität von Geschwindigkeit und Konzentration; diese geht von 0·00125 auf 0·0025 und 0·0050, d. h. von 1 : 2 : 4, jene von 0·604 auf 1·201 auf 2·312, steigt also fast genau im gleichen Maße.

So ist die Reaktion bei höheren Konzentrationen von der nullten, bei niederen von der ersten Ordnung, und dies Verhalten wird befriedigend erklärt durch den oben angegebenen Mechanismus.

Eine heterogene photochemische Reaktion dieser Art ist ein komplizierter Vorgang und die Deutung ihres Mechanismus ist schwierig. Das adsorbierte Ammoniak kann selbst teilweise aktiviert sein durch den Adsorptionsvorgang, und das teilweise aktivierte Am-

moniak kann dann mit dem Titandioxyd reagieren, das durch die Absorption des Lichtes aktiviert wird. Aber es gibt auch eine andere Möglichkeit. Der Adsorptionskomplex $TiO_2 - NH_3$ kann der lichtabsorbierende Bestandteil sein, er kann durch das Lichtquant aktiviert werden und dann folgendermaßen reagieren:

$$3\,TiO_2 \cdot NH_3 + h\nu \rightarrow 3\,TiO_2 \cdot NH_3^* \rightarrow 3\,TiO + HNO_2 + H_2O.$$

Wenn wir die Lichtabsorption durch Titandioxyd und durch Ammoniak ins Auge fassen, so ist zunächst festzustellen, daß die Adsorption von feinkörnigen Pulvern nicht so genau bestimmt werden kann, wie die von durchsichtigen Kristallen. Indes gilt allgemein, daß ein Spektralgebiet geringer diffuser Reflexion das Vorhandensein einer Absorptionsbande anzeigt, wobei die Grenze der Absorption durch die Wellenlänge gegeben ist, bei der ein schneller Abfall der diffusen Reflexion statthat. In diesem Sinne ist das Absorptionsspektrum von Titandioxyd von HALLET[1]) untersucht worden, mit dem Ergebnis, daß dieses im nahen Ultraviolett und im Ultraviolett absorbiert. GOODEVE (loc. cit.) stellte fest, daß $TiO_2$ eine Absorptionsgrenze bei etwa 3800 Å hat — wenn auch ihre Lage ein wenig veränderlich ist, je nach Herstellung und Behandlung der Probe.

Reine wässerige Ammoniaklösungen unterliegen der Oxydation nur im Licht von weniger als 3000 Å Wellenlänge. Aber in Gegenwart von Titandioxyd geht der Vorgang sehr schnell im nahen Ultraviolett. Während dies noch verträglich ist mit dem Absorptionsspektrum des Titandioxyds, kann die schwache aber deutliche Oxydation von Ammoniak bei Gegenwart von Titandioxyd im Violett (4050 Å), Blau (4359 Å) und Grün (5461 Å) nicht ausschließlich auf Grund der Kenntnis der Absorptionsspektra von Titandioxyd und Ammoniak verstanden werden. Nach G. LANDSBERG und PREDWODITELEFF[2]) besteht das Absorptionsspektrum des Ammoniaks hauptsächlich aus Banden bei 1858, 1935, 2025, 2062, 2144 und auch 2195 Å. ELLIS[3]) fand allerdings, daß wässerige Ammoniaklösungen auch schwache Absorption im Sichtbaren zeigen, bei 7350, 6520 und 5560 Å.

Im Zusammenhang hiermit muß aber betont werden, daß die Lichtabsorption des Ammoniaks grundlegend geändert werden kann

[1]) HALLET, Proc. Amer. Soc. Test. Mater. **1923**, 399. Chem. u. Met. Eng. **64** (1923) 20. [2]) G. LANDSBERG und PREDWODITELEFF, Z. Physik **31** (1925) 544. [3]) J. W. ELLIS, Physic. Rev. **34** (1929) 539.

durch die Adsorption an der Oberfläche des Titandioxyds. Die Arbeiten von J. H. DE BOER[1]) und Mitarbeitern haben gezeigt, daß während des Adsorptionsaktes der Charakter der Lichtabsorption sich ändert, ebenso wie die Intensität der Adsorption. Auch die sonstigen physikalischen Eigenschaften ändern sich dabei bekanntlich, so werden beispielsweise nach den Untersuchungen von BHATNAGAR, MATHUR und KAPUR[2]) die paramagnetischen Ionen wie *Fe*, *Ni*, *Co* und *Mn* bei der Adsorption an verschiedenen Holzkohlen deutlich diamagnetisch.

Aus alledem folgt, daß eine heterogene photochemische Reaktion eine komplizierte Angelegenheit ist. Eine systematische Untersuchung vieler der erörterten Gesichtspunkte ist in unserem Institut im Gange.

---

[1]) J. H. DE BOER und Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **21** (1933) 208; (B) **18** (1932) 50; (B) **15** (1932) 281. Physica **1** (1934) 935. [2]) S. S. BHATNAGAR und Mitarbeiter, Indian J. Physics **3** (1928) 53.

Waltair (Indien), Chemisches Laboratorium der Andhra-Universität.

# Bücherschau.

**H.-J. Schumacher, Chemische Gasreaktionen.** Die chemische Reaktion, Band III (Herausgeber K. F. Bonhoeffer). Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff 1938. 487 S. mit 53 Abb. und 125 Tabellen. Geh. 45.— RM.

Das Erscheinen dieses Werkes wird von allen an diesem Gebiet Interessierten sehr begrüßt werden. Es ist das erste, das dieses Gebiet in deutscher Sprache behandelt und geht in Inhalt und Umfang über die bereits vorhandenen, einige Jahre früher erschienenen ausländischen Darstellungen von Hinshelwood und Kassel, die namentlich hinsichtlich zahlreicher heute bekannter Versuchsergebnisse als überholt oder unvollständig bezeichnet werden müssen, beträchtlich hinaus.

Der Titel „Homogene Gasreaktionen" würde wohl besser passen als „Chemische Gasreaktionen" schlechthin, wenngleich auch Reaktionen aufgeführt werden, von denen sicher wesentliche Teilprozesse an der Gefäßwand verlaufen, so etwa bei der thermischen Vereinigung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder den Halogenen.

Das Buch gliedert sich im wesentlichen in einen theoretischen (120 S.) und einen experimentellen Teil (350 S.), die nur ziemlich lose miteinander zusammenhängen. Beiden vorauf geht eine kurze Einleitung von 10 Seiten. Hier wird in § 3 mit Recht Nachdruck auf die begriffliche Auseinanderhaltung von Molekularität und Reaktionsordnung gelegt. Es wäre aber wohl am Platze gewesen, über den Begriff der Molekularität mehr zu sagen als daß diese mit der Reaktionsordnung nicht verwechselt werden dürfe und in eindeutiger (?) Weise eine Aussage über den Mechanismus machte. Man ist dann sehr erstaunt, im experimentellen Teil unter Reaktionen dritter Ordnung zu lesen, Dreierstoßreaktionen wären schon definitionsgemäß nicht trimolekular. Vergeblich sucht man eine diesbezügliche Definition, nur der Begriff der Dreierstoßreaktion wurde abweichend vom deutschen Sprachgebrauch im theoretischen Teil unter Beschränkung auf Vorgänge, die der Atomrekombination entsprechen, definiert.

Der theoretische Teil, dem man die Hand eines Theoretikers anmerkt, behandelt wohl ziemlich vollständig und kritisch alle in diesem Zusammenhang interessierenden Vorgänge. (Unerwarteterweise wird über den gerade dem Kreis um Bodenstein geläufigen Einfluß von Diffusion und Konvektion auf Reaktionen in strömenden Gasen nur gesagt, daß der der Diffusion meist gering sei.) Dieser Teil des Buches wäre für den mehr experimentell eingestellten Leser als Nachschlagewerk sicher noch brauchbarer, wenn von den in der Größenordnung von 500 hier untergebrachten Formeln die im Hinblick auf die Experimente wichtigsten Beziehungen irgendwie herausgehoben worden wären.

Der experimentelle Teil bringt einen in den meisten Kapiteln ziemlich vollständigen Bericht über die einzelnen untersuchten homogenen Gasreaktionen. Die einzelnen Abschnitte sind 1. unimolekulare Reaktionen, 2. bimolekulare Reaktionen, 3. Reaktionen dritter Ordnung, 4. Atomreaktionen, 5. Reaktionen einiger Radikale, 6. para-ortho-Wasserstoff-Umwandlungen, 7. Reaktionen des schweren Wasserstoffs, 8. homogene Katalyse. Diesen „einfachen Reaktionen" folgt noch ein Abschnitt über einzelne Kettenreaktionen. Diese Einteilung mag stofflich einigermaßen berechtigt sein, ob sie besonders glücklich ist, erscheint aber frag-

lich, denn etwa die Reaktion $D + D_2$ ortho $= D_2$ para $+ D$ wäre folgerichtig gleichzeitig in sechs verschiedenen Abschnitten (2, 4, 6, 7, 8 und Kettenreaktionen) unterzubringen. Diese etwas unscharfe Disposition mag erklären, daß einiges aufgenommen worden ist, was niemand in diesem Buch sucht oder erwartet, die Beschreibung der Eigenschaften von $F_2O$ (zwei Zeilen), von para-Wasserstoff ($^1/_2$ Seite), sowie $1^1/_2$ Seiten über Entdeckung, Darstellung und Eigenschaften von schwerem Wasserstoff.

Von dem Teil über unimolekulare Reaktionen, der mit 150 Seiten den Hauptanteil an den experimentellen Ergebnissen darstellt, ist hervorzuheben, daß der Verfasser in Anbetracht der zahlreichen auf diesem Gebiet noch offenen Fragen die verschiedenen hierzu vorgebrachten Auffassungen häufig unter Verzicht auf eine persönliche (die Gefahr der Einseitigkeit wohl zwangsläufig in sich tragende) Stellungnahme möglichst vollständig wiedergegeben hat.

Die Behandlung von Kettenreaktionen konnte im Rahmen dieses Buches natürlich nicht vollständig sein. Der Verfasser hat sich hier in erster Linie auf sein engeres Arbeitsgebiet beschränken müssen und auch nicht einmal dieses vollständig behandeln können. So bedauert der Referent, daß der Verfasser sich auf thermische Kettenreaktionen beschränkt hat, und — wohl mit Rücksicht auf ein anderes in dieser Sammlung schon erschienenes Werk — nur wenig Angaben über die aus photochemischen Versuchen herausgelösten Elementarreaktionen (unter Atom- und Radikalreaktionen) zu finden sind.

Nicht einverstanden ist der Referent mit der Behauptung, $N$-Atome sind ziemlich reaktionsträge.

Der Verfasser hat im großen und ganzen — wie aus vielen Einzelheiten, namentlich den zahlreichen klaren Tabellen und Figuren und den durchweg genau angegebenen Dimensionen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten hervorgeht — auch das experimentelle Material mit großer Sorgfalt zusammengestellt; die erwähnten kleinen Schönheitsfehler mehr formaler Natur beeinträchtigen daher kaum den eingangs hervorgehobenen Wert dieses Buches, dem man trotz des hohen Preises eine möglichst weite Verbreitung auch im Ausland wünschen kann.

*Geib.*

**E. Miehlnickel, Höhenstrahlung (Ultrastrahlung).** Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwissenschaftliche Reihe, Bd. XLIV. Herausgegeben von R. E. Liesegang, Frankfurt a. M. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. XVI, 319 S. 69 Abb. im Text. Brosch. 23.50 RM., geb. 25.— RM.

Die Zahl der Arbeiten, die sich mit der kosmischen Ultrastrahlung (Höhenstrahlung) befassen, ist in dem letzten Jahrzehnt stark angewachsen. So umfaßt heute das Schrifttum der Ultrastrahlung mehr als 2000 Nummern. Eine vollständige Zusammenfassung dieses umfangreichen Materials fehlte bisher. Eine solche zu geben war die schwierige Aufgabe, die der Verfasser sich gestellt hat; schwierig deswegen, weil die Ultrastrahlungsforschung zur Zeit noch in stürmischer Entwicklung begriffen ist. Fundamentale Fragen, wie die über die Herkunft der Strahlung sind noch ganz ungelöst, andere, wie die über die Natur der Strahlung erst in der Lösung begriffen. Es konnte sich also gewissermaßen nur um einen Zwischenbericht handeln. Als solcher füllt er eine bestehende Lücke aus.

Die Einteilung des Stoffes ist gut. Nach einem historischen Kapitel werden zunächst die Umweltbedingungen behandelt, d. h. astronomische und geophysikalische Angaben gebracht, soweit sie für die Ultrastrahlungsforschung von Bedeutung sind. Auch die bei der Messung der Ultrastrahlung so störenden radioaktiven Strahlen aus der Umgebung werden eingehend behandelt. Die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Wirkungen der Ultrastrahlung und ihrer Messung und sind besonders gut gelungen. Dann wird eingehend die Intensität, Richtung, Härte und Natur der Strahlung behandelt. Eine besondere Rolle spielen dabei die Abhängigkeit der Intensität von der Entfernung vom Scheitel der Atmosphäre und die zeitlichen Schwankungen. Zu einem weiteren Verständnis der Natur der Strahlen führen die nächsten Kapitel über das Verhalten der Strahlen in natürlichen und künstlichen Magnetfeldern und beim Durchgang durch Materie. Schließlich wird die Struktur der Strahlung, insbesondere die Umwandlung der Primärstrahlung in die verschiedenen Sekundärstrahlen und die Hypothesen über ihre Herkunft behandelt.

Das Buch bringt in der Hauptsache das experimentelle Material über die Ultrastrahlung, das in der Tat sorgfältig und wirklich lückenlos dargestellt ist. Auch die Literatur ist sorgfältig und in guter Form zusammengestellt, so daß man wirklich findet, wenn man etwas sucht. Die Versuche zur theoretischen Deutung der Strahlung werden mit starker Zurückhaltung behandelt. Vielleicht trifft es sich etwas unglücklich, daß, gerade als das Buch erschien, neue Theorien entstanden sind (Bhabha und Heitler, Heisenberg und Euler), die allem Anscheine nach zu einer endgültigen Auffassung über die Natur und Zusammensetzung der Strahlen führen und die vielleicht eine neue Darstellung der Ultrastrahlung unter einem einheitlichen theoretischen Gesichtspunkte ermöglichen. Die vorliegende mehr formale Einteilung des Gebietes führt zu manchen Wiederholungen und zu gelegentlicher Weitschweifigkeit bei der Besprechung älterer Arbeiten, die sich später als unwichtig herausgestellt haben. Für den auf dem Gebiete der Ultrastrahlung Arbeitenden wird das Buch aber gerade wegen seiner Ausführlichkeit und Vollständigkeit unentbehrlich sein. *E. Regener.*

**K. Jellinek, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.** Heft 1. Deventer, N. V. Uitgevers-Maatschappij AE. E. Kluwer 1938. 314 S. mit 163 Abb. Brosch. hfl. 8.50.

**H. Ulich, Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie.** Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1938. 315 S. mit 79 Abb. Geb. 12.— RM.

Vornehmste Aufgabe einer Einführung in die theoretische Chemie ist es, von klar bestimmtem Standort her eine einheitliche Anschauung (θεωρειν) vom Wesen des Stoffes und seinen Umwandlungen zu vermitteln und diese Anschauung den praktischen Chemikern und Physikern sowie all denen, die sonstwie stoffliche Schwierigkeiten meistern sollen, nutzbar zu machen. Eine lehrbuchartige Darstellung der theoretischen Chemie wird sich nun, je nachdem für welche der genannten beiden Gruppen sie bestimmt ist, mehr dem Herausarbeiten der in der Vielfalt der Erscheinungen immer wieder zutage tretenden Einheit oder mehr dem Nutzbarmachen eines irgendwie gewonnenen, aber jedenfalls vorhandenen Wissen widmen müssen.

Die erstere Art wird immer unentbehrlich sein, wenn es gilt, eine Gruppe von Studierenden zur schöpferischen Weitergestaltung unseres Wissens vom Stoff und seinen Umwandlungen heranzubilden, d. h. sie wird unentbehrlich sein für alle der Grundlagenforschung verpflichteten künftigen Chemiker und Physiker. In vollendeter Form war eine derartigen Ansprüchen genügende Darstellung in neuerer Zeit Nernst in seinem Lehrbuch der theoretischen Chemie gelungen. Seit der ersten Auflage des Nernstschen Buches, deren Gerüst in den späteren Ausgaben erhalten blieb, ist jedoch unser Wissen um die eigentlichen Träger alles stofflichen Geschehens, um die Atome und Moleküle, eine Schicht tiefer gedrungen und heute endlich dürfte der Zeitpunkt erreicht sein, wo an Stelle eines mehr oder weniger harmonischen Einlagerns neuer Erkenntnisse in ein altes Gerüst eine völlig neue, in sich wieder geschlossene Darstellung der theoretischen Chemie möglich und erwünscht wäre. Diese aber gibt, so brauchbar auch Einzelheiten sein mögen, das „kurze Lehrbuch" von Jellinek, dessen erster Teil vorliegt, gewiß nicht, womit, da es die Vorzüge etwa der Lehrbücher von Eucken oder Eggert nicht erreicht, seine Notwendigkeit bestritten sein mag.

Die gerade geforderte, nach dem Wesen der Dinge forschende Art der Betrachtung ist andererseits nicht nur entbehrlich, sondern, weil sie mit viel zu gedanklicher Einzelarbeit belastet ist, auch zu vermeiden, wenn es sich darum handelt, all denen eine feste Grundlage zu geben, die unser derzeitiges Wissen, sei es in der Technik, sei es in der Physiologie oder sonstwo anwenden wollen. Ein für einen solchen Kreis bestimmtes Lehrbuch wird weniger die Einheitlichkeit, als vielmehr eine übersichtliche Ordnung über die wichtigsten Erscheinungen erstreben müssen und starkes Gewicht vor allem darauf legen müssen, wie von da her noch nicht untersuchte Einzelfälle der „Vorausberechnung" zugänglich gemacht werden können. Bei dem derzeitigen Stand wird bei einer solchen Darstellung aber weniger das eigengesetzlich Chemische, als der methodisch-physikalische Gesichtspunkt hervortreten müssen und eben deshalb mag für eine solche Darstellung die Bezeichnung Lehrbuch der physikalischen Chemie heute weniger mißverständlich sein als bei der erstgenannten Art.

Dieser zweiten Aufgabe will nun das Ulichsche Buch dienen, und es erreicht sein Ziel in vollem Umfang, soweit es sich an Ingenieure, Hüttenleute, Physiologen und dergleichen wendet, während es dem Anspruch, daß es auch für Chemiker und Physiker geeignet sei, meines Erachtens seiner ganzen Anlage nach nicht entsprechen kann, eine Auffassung, die im übrigen noch dadurch verstärkt wird, daß für einen derartigen Anspruch sowohl die organische Chemie wie die Chemie der Komplexverbindungen viel zu stark zurücktreten. An Einzelheiten fehlen, wenn dieser erweiterte Anspruch gelten soll, zudem eine Reihe von Erscheinungen, von denen ich nur die im Lambert-Beerschen Gesetz zusammengefaßten Gesetzmäßigkeiten der Lichtabsorption, die Ultraviolettabsorption und die optische Aktivität zu nennen brauche.

Die Darstellung ist klar und — trotz der etwas vielen „also" — eingängig. Alles ist gründlich und sauber durchdacht; Eigenwilligkeiten des Verfassers geben dem Buch einen besonderen Reiz und erhöhen seinen Wert. Als besonders glücklich empfinde ich es, daß der Verfasser die Ableitung der thermodynamischen Grundlagen endlich dahin verweist, wohin sie schon lange gehören, nämlich in das Studium der Physik, das jedem Studium der physikalischen Chemie vorauszugehen

hat. Die durchgehenden Angaben speziell der englischen Fachausdrücke und das vielfache Beziehen auf den Usus der „Weltliteratur" mögen in Anbetracht des technisch gerichteten Blickpunktes gerechtfertigt sein, während die „Erklärung" der aus dem Griechischen abgeleiteten Fachausdrücke sowie die wenig ausgeglichenen geschichtlichen Einschiebungen unter Umständen hätten entbehrt werden können. Nicht immer sehr glücklich scheint mir die Auswahl der den einzelnen Abschnitten beigegebenen Sammelliteratur[1]). Weitere Einzelheiten, die — wie die nie zu vermeidenden Druckfehler — letztlich wenig stören, bleiben daneben belanglos. Druck und Ausstattung sind — im Gegensatz zu dem Buch von Jellinek — mustergültig. Alles in allem bleibt der Eindruck, daß das Buch von Ulich für „alle diejenigen, die physikalische Chemie als Hilfswissenschaft betreiben", eine ausgezeichnete Einführung darstellt. *K. L. Wolf.*

**R. Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie.** 4. Bd. III. Abt. Achte Gruppe des Periodischen Systems, 4. Teil: Nickel und seine Verbindungen. Lieferung 1. Herausg. I. Koppel. Leipzig: S. Hirzel 1937. XVIII, 827 S. Mit 247 Figuren. Brosch. 78.— RM.

Der Band umfaßt in gewohnter Anordnung folgende Abschnitte: Das Atomgewicht des Nickels (Jul. Meyer), das Nickelatom (E. Rabinowitsch), hierauf das Nickelmetall (W. Roman mit R. Burian und A. Kussmann), weiter die Verbindungen des Nickels (A. Kurtenacker) und schließlich die Kolloidchemie des Nickels und seiner Verbindungen.

Der späteren Lieferung sind vorbehalten die Verbindungen des Nickels mit Metalloiden der ersten bis sechsten Gruppe des periodischen Systems (pyrogene Systeme) sowie die Legierungen.

Das Kapitel Nickelmetall hat wegen der wirtschaftlich-technischen Bedeutung eine besonders ausführliche Behandlung erfahren, ebenso die Verwendung.

Unter den physikalischen Eigenschaften sind die optischen, magnetischen und elektrischen besonders betont. Sonderabschnitte sind auch dem chemischen Verhalten (Korrosion), der Sorption und den katalytischen Eigenschaften gewidmet. Unter den Nickelverbindungen finden wir neben den üblichen Salzen auch die Hydrate und Amminkomplexe sowie das Nickelcarbonyl nebst Derivaten eingehend beschrieben und erörtert.

Alles in allem eine sehr zeitgemäße und sorgfältige Zusammenstellung unserer derzeitigen Kenntnisse von diesem so wichtigen Metall. Den Verfassern gebührt vollste Anerkennung für die durch den großen Umfang des vorhandenen Materials besonders mühselig und langwierig gewesene Arbeit, die um so willkommener erscheint, als bisher ein entsprechendes Werk über das Nickel völlig fehlte. *Fr. Hein.*

---

[1]) So erscheint es mir gerade im Hinblick auf den Kreis, für den das Buch bestimmt ist, als fraglich, ob die Sammelhefte der Z. Elektrochem. eine geeignete Literatur zum weiteren Eindringen darstellen. Des weiteren sollten meines Erachtens bei den Kapiteln über Kolloide und über Grenzflächen neben den genannten Darstellungen von Freundlich, Thiessen und gar von Beischert und Krause über die Tradition des Kaiser-Wilhelm-Instituts hinausgehende Darstellungen, wie sie in Büchern von Ostwald, in dem kolloidchemischen Taschenbuch und in dem Buch von Adam (Physics and Chemistry of surfaces) vorliegen, genannt sein.

**P. Drossbach, Elektrochemie geschmolzener Salze.** Berlin: Julius Springer 1938. VI und 144 S. 36 Abb. im Text. Geh. 12.— RM.

Die wissenschaftliche Buchliteratur ist an elektrochemischen Werken ausgesprochen arm. Seit den Büchern von R. Lorenz (1905 und 1909) ist kein Buch mit vorwiegend wissenschaftlicher Zielsetzung auf diesem Gebiet erschienen.

Das vorliegende Büchlein verzichtet vollkommen auf die Darstellung von technischen Prozessen als solchen und auf ihre Diskussion unter praktisch-technischen Gesichtspunkten.

Im allgemeinen Teil werden

1. die thermodynamischen Grundlagen für die rechnerische Behandlung von Schmelzen in gedrängter und übersichtlicher Form mit Anwendungen auf konkrete Beispiele wiedergegeben,

2. elektromotorische Kräfte in reinen und gemischten Schmelzen berechnet und mit den Ergebnissen der Messung kritisch verglichen,

3. Leitfähigkeiten und Dichten geschmolzener Salze mit Temperaturfunktion aus Messungen verschiedener Autoren tabellarisch zusammengestellt und qualitative Regeln für einige Beziehungen untereinander gegeben,

4. einige das Faradaysche Gesetz beschreibende wichtige experimentelle Ergebnisse mit Einbeziehung heterogener Metall-Schmelze-Gleichgewichte besprochen,

5. elementare Einzelheiten über Energieverbrauch und Wärmebilanz erörtert,

6. die bekannten Meßmethoden für die Polarisationsspannung nebst Meßergebnisse an mehreren Salzen mitgeteilt,

7. schließlich die wichtigsten Grundtypen von Laboratoriumsapparaten schematisch dargestellt, ihre Leistungsfähigkeit diskutiert und einige wertvolle Hinweise für das Experimentieren mit denselben gegeben.

Im speziellen (kleineren) Teil des Buches gibt der Verfasser aus der Literatur die ihm am wichtigsten erscheinenden Ergebnisse von Schmelzelektrolyseversuchen im Laboratorium wieder. Es werden bei jedem behandelten Metall in knapper und klarer Weise die wesentlichen Erscheinungen bei seiner elektrolytischen Darstellung besprochen und Elektrolytzusammensetzungen, Temperaturen, Gefäß- und Elektrodenmaterialien, Stromdichten, Klemmen-, Polarisations- und Überspannungen, Stromausbeuten, Energieverbrauch und Metallbeschaffenheit und ihre gegenseitige Abhängigkeit mitgeteilt. Eingehender werden verständlicherweise Erdalkalimetalle und Aluminium behandelt.

Das Buch stellt einen kurzen Überblick über den Stand von Theorie und Experimentalchemie der Schmelzelektrolyse dar, für deren wissenschaftliche Gewissenhaftigkeit der Verfasser in der Einleitung zum allgemeinen Teil glaubt, eine Lanze brechen zu müssen. *G. Meßner.*

**R. C. Tolman, The Principles of Statistical Mechanics.** Oxford: Humphrey Milford 1938. XIX, 661 S. Geb. 40/- net.

Die statistische Mechanik hat im Zusammenhang mit der Entwicklung der Quantentheorie sehr wesentliche Bereicherungen und Erweiterungen erfahren. Schon eine Reihe von Verfassern haben versucht, die neu errungenen Einsichten in Buchform systematisch zusammenzufassen. Jedoch sind die bisherigen Bücher entweder nur kurz und wenig umfangreich, oder sie stellen in beabsichtigter Ein-

seitigkeit speziellere Problemgebiete oder spezielle Behandlungsmethoden in den Vordergrund. Im vorliegenden Werke macht der Verfasser einen groß angelegten Versuch, in moderner Fassung und unter Mitberücksichtigung alles wesentlichen Neuen etwas Ähnliches zu bieten, wie GIBBS seinerzeit in seinen „Elementary Principles in Statistical Mechanics". Die Bewunderung, die der Verfasser den tiefsinnigen Gedankengängen GIBBS' zollt, findet auch darin ihren folgerichtigen Ausdruck, daß der Aufbau der Überlegungen und Beweise weitgehend dem GIBBSschen Vorbild folgt.

Das Schwergewicht der Darstellung liegt in der Klarstellung der grundsätzlichen Probleme, Methoden und Gesetzmäßigkeiten der statistischen Mechanik; die Anwendungen sollen — obwohl sie in reicher Fülle und mit Sorgfalt und Gründlichkeit besprochen sind — in erster Linie als Illustration der allgemeinen Ausführungen dienen; ein gerade die Anwendungen sehr ausführlich und vielseitig behandelndes Buch liegt ja bereits vor in der 2. Auflage von FOWLERS „Statistical Mechanics". Der Umfang und der Inhaltsreichtum des Buches machen es unmöglich, hier eine systematische Charakterisierung durchzuführen; einige kurze Bemerkungen mögen genügen. Der Leser wird überall gewissermaßen bis an die vorderste Front der Probleme geführt, ohne Auslassung von Wichtigem und ohne Hinwegtäuschen über die Schwierigkeiten. Aber er erhält im Rahmen des Buches selber die volle hierbei notwendige Ausrüstung: so wird in Teil I, welcher der klassischen statistischen Mechanik, ohne Berücksichtigung von Quantenerscheinungen, gewidmet ist, vorbereitend die klassische Mechanik (HAMILTON-JACOBIsche Theorie, POISSONsche Ausdrücke usw.) systematisch dargestellt; es wird also auch ein Leser, der zunächst gar nichts anderes, als die HAMILTON-JACOBIsche Theorie studieren möchte, unter Beschränkung auf dies eine Kapitel bereits wesentlichen Nutzen aus dem Buche ziehen können. Ferner enthält der zweite, der Quantenstatistik gewidmete Teil eine vollständige (fast 150 Seiten umfassende) Darstellung der Wellen- und Quantenmechanik (bis einschließlich der „statistischen Transformationstheorie"), die wiederum ohne spezielle Vorkenntnisse — und erwünschtenfalls auch ganz unabhängig von dem eigentlichen thermodynamisch-statistischen Inhalt des Buches — studiert werden kann.

Die Hauptaufgabe des Buches — und die Aufgabe der statistischen Mechanik überhaupt — hat der Verfasser selbst charakterisiert als eine Klarstellung der „zusätzlichen Hypothesen, welche eingeführt, und der besonderen Methoden, welche entwickelt werden müssen, sowohl für die klassische, als auch für die Quantentheorie, zwecks sinngemäßer Behandlung des Verhaltens von Systemen, deren Zustand weniger vollständig festgelegt ist, als theoretisch möglich wäre". Schon der erste, der klassischen Theorie gewidmete Teil behandelt diese Aufgabe in einem durchaus modernen Geiste, welcher neben den grundlegenden Ideen von MAXWELL, BOLTZMANN, GIBBS auch die anschließenden neueren Untersuchungen (z. B. ZERMELO, EHRENFEST) voll berücksichtigt. Im zweiten Teil kehren dieselben grundsätzlichen Probleme in quantentheoretischem Gewande wieder; gerade in diesem Teil (aber auch sonst) kommt in vielen Einzelheiten der Darstellung auch die erfolgreiche eigene Arbeit des Verfassers an den behandelten Problemen zur Geltung. Der dritte, abschließende Teil, der die allgemeinen Fragen der statistischen Begründung der Thermodynamik zum Abschluß bringt, enthält zugleich auch eine systematische Darstellung der wichtigsten Anwendungen. *P. Jordan.*

## Neue Bücher.

Balarew, D.: Der disperse Bau der festen Systeme. Allgemeine Theorie der Verunreinigung fester Systeme. (Sonderausgabe der Kolloid-Beihefte, Bd. 50.) VI, 240 Seiten mit 45 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1939.) Geh. 10.— RM, geb. 11.50 RM.

Brennecke, E.: Schwefelwasserstoff als Reagens in der quantitativen Analyse. XII und 234 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1939.) Geh. 20.40 RM., geb. 22.— RM.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben von J. D'Ans. Ergänzungswerk zur 8. Auflage. Erster Teil: Allgemeine Untersuchungsmethoden. X und 424 Seiten mit 190 Abbildungen im Text. (Berlin: Julius Springer 1939.) Geb. 39.— RM.

Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Herausgegeben von E. Abderhalden. Inhaltsübersicht. 127 Seiten. (Berlin und Wien: Urban & Schwarzenberg 1939.)

Joos, G.: Lehrbuch der theoretischen Physik. 3. Auflage. XVIII und 704 Seiten mit 176 Figuren im Text. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1939.) Geh. 22.— RM., geb. 24.— RM.

Kahlert, R.: Erfinder-Taschenbuch. 185 Seiten. (Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront 1939.) Geh. 3.50 RM., geb. 4.20 RM.

Mayer, H.: Das Wasserglas. Seine Eigenschaften, seine Herstellung und Verwendung. 125 Seiten. (Braunschweig: Friedr. Vieweg & Sohn 1939.) Kart. 7.20 RM.

Mayne, J. E. O.: Fibre cores for colliery winding ropes. (Safety in Mines Research Board. Paper No. 102.) 34 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office 1938.) 1 s ord. net.

Mezger, C.: Uratome und Elektriden als letzte Grundlage der Naturerkenntnis. 104 Seiten. (München: Ernst Reinhardt 1939.) Geh. 3.60 RM.

Mitsche, O. und Niessner, M.: Angewandte Metallographie. VIII und 229 Seiten mit 234 teils farbigen Abbildungen im Text und auf 22 Ausschlagtafeln. (Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1939.) Geh. 17.40 RM., geb. 19.— RM.

Ott, M.: Chemie für Studierende und zum Selbstunterricht. 2. Teil: Anorganische Chemie. 179 Seiten. Kart. 2.75 RM. — 3. Teil: Organische Chemie. 134 Seiten. 2.50 RM. (München: Ernst Reinhardt 1939.)

Spectrochimica Acta. Ein Forschungsarchiv. Herausgegeben von R. Breckpot (Louvain), A. Gatterer (Castel Gandolfo), W. Gerlach (München), G. Scheibe (München), F. Twyman (London). 1. Band, 1. Heft. (Berlin: Julius Springer 1939.) 8.60 RM.

Wessel, P. und Riederer v. Paar, V.: Physik für Studierende an Technischen Hochschulen und Universitäten. XII und 514 Seiten mit 277 Abbildungen im Text. (München: Ernst Reinhardt 1938.) Geb. 4.90 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. II. Vj. 39. 1200.